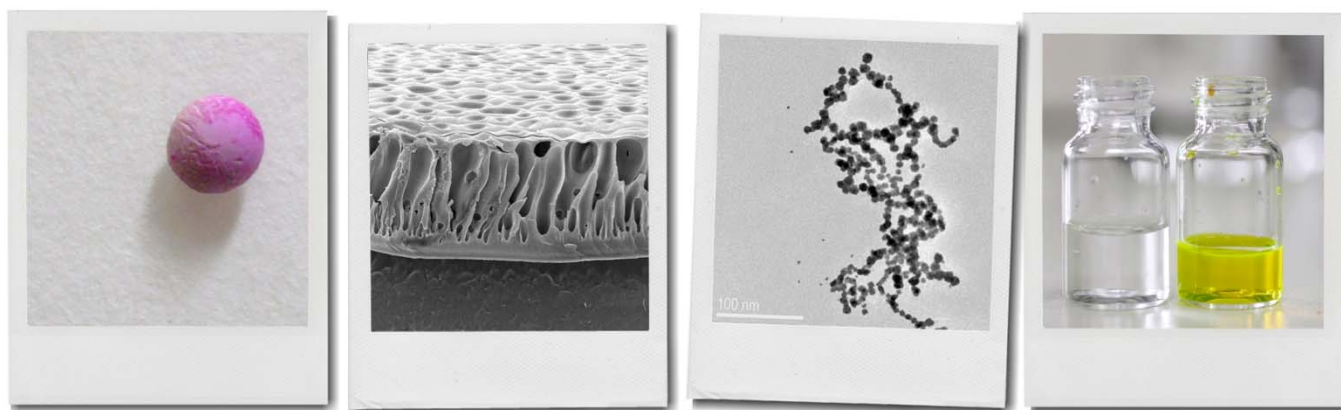


Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Químiques

Mòdul d'Iniciació a la Recerca

Síntesi, caracterització i aplicació de membranes catalítiques amb nanopartícules de Pal·ladi



Memòria presentada per
Berta Domènech Garcia

Maria Muñoz Tapia

Dirigida per

Jorge Macanás de Benito

Departament de Química, Facultat de Ciències
Bellaterra, Setembre de 2011

Memòria presentada per superar el mòdul d'Iniciació a la Recerca i Treball Fi de Màster corresponent al Màster Universitari Ciència i Tecnologia Químiques.

Berta Domènech Garcia

Llicenciada en Química

Vist i plau

Maria Muñoz Tapia

Professora Titular de Química Analítica,
UAB

Jorge Macanás de Benito

Professor Lector,
UPC

Bellaterra, 01 de Setembre del 2011

I never write metropolis for seven cents because I can get the same price for city. I never write policeman because I can get the same money for cop.

M. Twain

ÍNDEX

Índex	i
AGRAÏMENTS	iii
ABSTRACT	iv
ABREVIATURES	v
<hr/>	
1. INTRODUCCIÓ GENERAL	1
1.1. Catàlisi	1
1.1.1. <i>Principis de la Catàlisi</i>	1
1.1.2. <i>Tipus de Catalitzadors</i>	3
1.1.3. <i>Catàlisi Homogènia versus Catàlisi Heterogènia</i>	3
1.2. Nanopartícules Metàl·liques	4
1.2.1. <i>Mètodes de Síntesi de Nanopartícules Metàl·liques</i>	5
1.2.2. <i>Inestabilitat de les Nanopartícules Metàl·liques</i>	6
1.3. Membranes catalítiques	7
1.3.1. <i>Membranes Polimèriques</i>	8
1.3.2. <i>Síntesi de Nanopartícules Metàl·liques en Membranes</i>	9
2. PART EXPERIMENTAL	10
2.1. Reactius	10
2.1.1. <i>Preparació de la Poliètersulfona amb grup Cardo sulfonada (SPES-C)</i>	10
2.2. Tècniques analítiques i de caracterització	11
2.2.1. <i>Caracterització de l'estructura polimèrica</i>	11
2.2.1.1. Ressonància Magnètica Nuclear	11
2.2.1.2. Espectroscòpia d'Infraroig amb Transformada de Fourier de Reflectància Atenuada (FTIR-ATR)	11
2.2.2. <i>Caracterització de les membranes i nanocompòsits</i>	11
2.2.2.1. Espectroscòpia d'Emissió Atòmica de Plasma Acoblat Inductivament	11
2.2.2.2. Espectroscòpia de Masses de Plasma Acoblat Inductivament	12
2.2.2.3. Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM)	12
2.2.2.4. Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM)	12
2.2.2.5. Espectrofotometria Ultraviolat-Visible	13
2.3. Instrumentació	13
2.4. Preparació de Membranes	14
2.4.1. <i>Membranes SPES-C</i>	14
2.4.2. <i>Membranes SPES-C / PES-C</i>	15
2.5. Preparació de material nanocompòsit	15

2.6.	Caracterització de membranes i nanocompòsits	16
2.6.1.	<i>Absorció d'aigua de la Membrana (MWU)</i>	16
2.6.2.	<i>Capacitat de Bescanvi Iònic (IEC)</i>	16
2.6.2.1.	Determinació de la IEC per valoració Àcid Base	16
2.6.2.2.	Determinació de la IEC per càrrega amb metall i anàlisi amb ICP-AES / ICP-MS	16
2.6.3.	<i>Grau de Sulfonació</i>	17
2.6.4.	<i>Mesura de la mida de les nanopartícules</i>	17
2.7.	Estudi de l'activitat catalítica	18
3.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	19
3.1.	Caracterització de l'estructura polimèrica del SPES-C	19
3.1.1.	<i>Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)</i>	19
3.1.2.	<i>Caracterització per FTIR-ATR</i>	21
3.2.	Caracterització de les membranes i nanocompòsits	21
3.2.1.	<i>Estudi del MWU</i>	21
3.2.2.	<i>Estudi de la IEC</i>	22
3.2.2.1.	Determinació de la IEC per valoració Àcid – Base	22
3.2.2.2.	Determinació de la IEC mitjançant càrrega i anàlisi amb ICP-AES i ICP-MS	23
3.2.3.	<i>Estudi del Grau de Sulfonació (SD)</i>	24
3.2.4.	<i>Comparació de la quantitat de Pd amb un i dos cicles de càrrega</i>	24
3.2.5.	<i>Caracterització per SEM</i>	24
3.2.6.	<i>Mesura de la mida de les nanopartícules</i>	26
3.3.	Estudi de l'activitat catalítica	28
3.3.1.	<i>Estudis catalítics amb membranes SPES-C</i>	28
3.3.2.	<i>Estudis catalítics amb membranes SPES-C / PES-C</i>	29
4.	CONCLUSIONS	33

BIBLIOGRAFIA	i
---------------------	----------

ANNEXES	I
Annex I	II
Annex II	VI
Annex III	XII

AGRAÏMENTS

En primer lloc, als meus directors.

Maria, gràcies per l'oportunitat, per creure en el projecte i en mi. I gràcies per tenir sempre una estona per escoltar-me.

Jordy (em quedaré curta, i ho saps), és obvi que sense les teves idees, la immensitat de bibliografia amb la que m'has sepultat, la teva empena i la teva confiança i habilitat per deixar-me fer i discutir, ni jo estaria aquí, ni hi estaria de la mateixa manera.

Dimitri, aun y no ser mi director, eres el tercer mosquetero. Has confiado en mí, dándome también la oportunidad de trabajar con vosotros y has servido de fuente de inagotables ideas siempre que las he necesitado.

A tots, gràcies per deixar-me aprendre i créixer com a científica. El món nano és petit en escala, però gegant en recorregut. Gràcies per guiar-m'hi.

Posats a agrair.

Aerobic-steps-asesino; Morenitos importats; perquè som més que un grup (i es nota, sobretot quan sona el *Saturday Night*); moments *chocolate?* i palmeretes; secretaris *freaks* i eficients que agilitzen les comandes i et proveeixen de grandiosos vídeos; companys de màster amb qui compartir l'estrès; *osos con cara-cabra* que saben com recordar-te que *the sun is gonna shine in my backdoor someday*; *castillos y princesas* que potser no arreglen el món, però si el fan més bonic; dinars envoltats de dubtes i consultes a *wikipedia*; gitanes caritoses-caristioses de *flor-en-pelo-perra-en-celo* cremant la ciutat a cops de punta-taló; paleontòlegs desquiciats que veuen taques taronges arreu; quintos a La Plaça i lliçons de la cuina de la iaia; estones fugaces fent canyetes pel MACBA; parelles amb pisos de luxe que ja no m'aguanten la nit com abans; *cra-cra-cra-en-tu-cabezà*; Servei de Microscòpia de la UAB per tantes estones i proves; Amàlia Monge per la introducció al món del RMN. A tots pels bons moments, pels dolents i per ser-hi.

Finalment a la meva família. Als que hi són i als que no. A tots els que han cregut en mi, m'han donat sempre el punt d'empenta que necessitava i han gastat una part del seu temps en escoltar i intentar entendre què redimonis faig pel laboratori.

Mare i Pare. Gràcies. Moltes. I més. Croquetes i ampolles de vi del Priorat.

Per a més agraïments, millor en directe i amb una barbacoa entre mans.

ABSTRACT

Les nanopartícules metàl·liques són catalitzadors molt efectius degut a la seva elevada àrea superficial específica. No obstant, degut a la seva gran tendència a l'agregació, sovint és necessària la seva immobilització sobre suports per tal de dur a terme aplicacions específiques. La immobilització de les nanopartícules dins d'una matriu polimèrica ha demostrat ser una bona metodologia per a aquest propòsit, doncs permet l'estabilització i protecció de les partícules, així com la recuperació del catalitzador. Mitjançant la incorporació de nanopartícules metàl·liques a membranes polimèriques es poden obtenir materials nanocomposites molt efectius, que podrien combinar la capacitat catalítica dels nanomaterials amb l'efectivitat dels processos de membrana en un sol pas.

L'objectiu a llarg termini és l'obtenció de membranes catalítiques actives capaces de realitzar simultàniament la separació i la destrucció de contaminants presents en solució.

Concretament, en aquest treball s'han desenvolupat membranes polimèriques de Poliètersulfona amb grup Cardo modificada amb grups sulfònics per tal de sintetitzar nanopartícules de Pd mitjançant la tècnica de la Síntesi Intermatricular. Tant el polímer modificat com les membranes i el nanocomposite obtingut han estat caracteritzats i l'eficiència catalítica s'ha avaluat monitoritzant la reducció catalítica del 4-nitrofenol en presència de NaBH_4 .

ABREVIATURES

¹ H RMN	Ressonància Magnètica Nuclear de Protó
4-ap	<i>p</i> -aminofenol
4-np	<i>p</i> -nitrofenol
¹³ C RMN	Ressonància Magnètica Nuclear de Carboni
AEM	Membrana bescanviadora d'anions (<i>Anion Exchange Membrane</i>)
BSE	Electrons primaris rebutjats (<i>BackScattered Electrons</i>)
CEM	Membrana bescanviadora de cations (<i>Cation Exchange Membrane</i>)
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfòxid
E _a	Energia d'activació
IC	Interval de Confiança
ICP-AES	Espectroscòpia d'Emissió Atòmica de Plasma Acoblat Inductivament (<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>)
ICP-MS	Espectroscòpia de Masses de Plasma Acoblat Inductivament (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy</i>)
IEC	Capacitat de bescanvi iònic (<i>Ion-Exchange Capacity</i>)
IEM	Membrana de bescanvi iònic (<i>Ion-Exchange Membrane</i>)
IMS	Síntesis Intermatricular (<i>Inter-Matrix Synthesis</i>)
FTIR-ATR	Espectroscòpia d'Infraroig amb Transformada de Fourier de Reflectància Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
MNP	Nanopartícula metàl·lica (<i>Metal Nanoparticle</i>)
MWU	Adsorció d'aigua de la Membrana (<i>Membrane Water Uptake</i>)
NMP	N-metilpirrolidona
PdNP	Nanopartícula de Pal·ladi (<i>Palladium Nanoparticle</i>)
PES-C	Poliètersulfona amb grup Cardo (<i>PolyEtherSulphone with Cardo group</i>)
PSMNP	Nanopartícula metàl·lica estabilitzada en polímer (<i>Polymer Stabilized Metal Nanoparticle</i>)
RMN	Ressonància Magnètica Nuclear
SD	Grau de Sulfonació (<i>Sulfonation Degree</i>)
SE	Electrons secundaris (<i>Secondary Electrons</i>)
SEM	Microscòpia electrònica de Rastreig (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SPEEK	Polièterètercetona sulfonada (<i>Sulfonated PolyEtherEtherKetone</i>)
SPES-C	Poliètersulfona amb grup Cardo Sulfonada (<i>Sulfonated PolyEtherSulphone with Cardo group</i>)
TEM	Microscòpia electrònica de Transmissió (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)

1. INTRODUCCIÓ GENERAL

La recerca en materials de mida nanoscòpica i especialment en nanopartícules metàl·liques es troba en un moment de màxim interès degut al gran canvi de propietats elèctriques, òptiques i catalítiques que aquests materials presenten envers el respectiu material macroscòpic (*bulk material*) i envers els respectius àtoms aïllats ^[1]. No obstant, a banda d'aquestes interessants propietats també cal considerar l'elevada reactivitat que presenten les nanopartícules amb elles mateixes, de manera que tenen una gran tendència a agregar-se per tal de formar partícules més grans, perdent així les propietats derivades de la seva mida nanoscòpica ^[2, 3].

És per això que la investigació per tal d'aconseguir suports per tal de facilitar-ne la manipulació i l'aplicació és de gran importància ^[4, 5].

En aquest sentit, les investigacions sobre aquest tema dutes a terme al nostre grup d'investigació han demostrat la possibilitat de preparar nanopartícules metàl·liques (*Metal Nanoparticles*, MNPs) a l'interior de diferents matrius polimèriques amb grups ionogènics (normalment grups sulfònics) seguint la tècnica de la Síntesi Intermatricular (*Intermatrix Synthesis*, IMS) ^[6-9].

Aprofitant les inusuals propietats de les MNPs pretenem desenvolupar nous materials, procediments i tècniques per a la preparació de suports catalítics en forma de membranes de separació-reacció (amb estructura microporosa) per al seu posterior ús en processos de descontaminació. El problema recau en el fet que, fins al moment, els materials polimèrics sulfonats usats només permetien obtenir membranes denses per evaporació (a causa de l'existència dels grups sulfònics hidrofílics) ^[7, 8, 10, 11]. En aquest estudi ha estat imperativa la preparació d'un nou material bescanviador d'ions que permetés la preparació de membranes per inversió de fase per immersió. Aquest material és la Poliètersulfona amb grup Cardo sulfonada (SPES-C) que, degut a la presència d'un anell lactona de cinc baules que li aporta gran hidrofobicitat, permet aquest tipus de preparació de membranes poroses ^[12].

1.1. Catàlisi

La catàlisi és el canvi en la velocitat d'una reacció química degut a la participació d'una substància anomenada catalitzador que fa que aquesta vagi més ràpid però que no es consumeix durant el procés ^[13]. És justament degut a que el catalitzador no es consumeix que cada molècula d'aquest pot actuar en diferents cicles consecutius, de manera que amb una petita quantitat de l'espècie catalítica (quantitat no estequiomètrica respecte el substrat) n'hi ha prou per a permetre que la reacció tingui lloc.

1.1.1. Principis de la Catàlisi

Els catalitzadors en general, reaccionen amb un o més reactius per tal de formar productes intermedis que, posteriorment, donaran el producte final de reacció en el procés de regeneració del catalitzador.

El següent és un esquema de reacció típica, on C representa el catalitzador, X i Y els reactius, i Z el producte de la reacció de X i Y:



Tot i que el catalitzador es consumeix en la reacció (**eq. (1-2)**), es produeix (idealment en la mateixa mesura) a l'hora de formar el producte (**eq. (1-4)**), de manera que amb una petita quantitat de la substància catalitzadora n'hi ha prou per a que la reacció prosperi.

Així, des del punt de vista energètic i en comparació amb la reacció sense catalitzar, els catalitzadors proporcionen un mecanisme alternatiu de reacció que comporta diferents estats de transició i una menor Energia d'activació (E_a) necessària per assolir-los, de manera que reaccions cinèticament lentes veuen augmentades el número de col·lisions moleculars amb l'energia adequada per assolir l'estat de transició[13]. (Veure **Figura 1.1.**)

La constant d'equilibri per a la reacció global $X + Y = Z$ ve donada per ΔG° (segons $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ on R és la constant dels Gasos Ideals, T la Temperatura i ΔG° la variació d'Energia lliure de Gibbs), i per tant, és independent del mecanisme de la reacció, d'aquí que un catalitzador no pugui alterar la constant d'equilibri.

L'equació cinètica de velocitat (r) per a una reacció catalitzada per C

amb X_1, \dots, X_n reactius es pot expressar (en general) com:

$$r = k_0 [X_1]^\alpha \dots [X_n]^\lambda + k_{cat} [X_1]^{\alpha'} \dots [X_n]^{\lambda'} [C]^\sigma \quad (1-5)$$

on k_0 és la constant cinètica quan no hi ha catalitzador, k_{cat} és la constant cinètica per al mecanisme catalitzat i α, \dots, λ són els ordres de reacció respecte de cada reactiu [13, 14].

La constant cinètica es pot expressar segons l'equació d'Arrhenius (**eq. (1-6)**), la qual la mostra la dependència d'aquesta amb la Temperatura i amb l'Energia d'activació del procés:

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \quad (1-6)$$

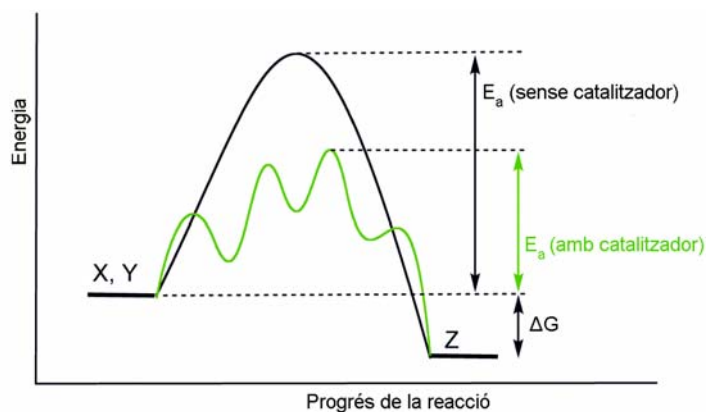


Figura 1.1. Diagrama d'energia potencial que mostra l'efecte d'un catalitzador en una reacció exotèrmica hipotètica $X + Y$ per donar Z .

Per tant, si el descens en l'Energia d'activació és prou gran, el primer terme de l'equació (**eq. (1-5)**) és menyspreable (a no ser que la $[C]$ sigui extremadament petita) i la velocitat de la reacció vindrà marcada per la constant de velocitat de la reacció catalitzada.

Així, podem dir que la catàlisi es basa en canvis en la ruta cap a l'equilibri. Es tracta de cinètica, no de termodinàmica, perquè el catalitzador no pot canviar l'equilibri termodinàmic, però sí la ruta per tal d'assolir-lo. D'aquesta manera, les reaccions catalítiques tenen una Energia d'activació més baixa que la de la corresponent reacció no catalitzada, la qual cosa resulta en una major velocitat de reacció a la mateixa temperatura.

1.1.2. **Tipus de Catalitzadors**

Tot i que es poden fer generalitzacions, la naturalesa química dels catalitzadors és tan diversa com la catàlisi en si. Podem parlar d'enzims emprats en biocatàlisi; sòlids multifuncionals catalíticament actius com és el cas de zeolites, alumina, òxids, carboni grafit, nanopartícules i de materials en massa (*bulk materials*). D'entre tots aquests, cal destacar la gran importància dels catalitzadors basats en metalls de transició que freqüentment s'usen per tal de catalitzar reaccions redox i que sovint s'empren en processos catalítics en síntesi orgànica (sobretot Pd, Pt, Au, Rh i Ir) ^[13].

Per tal de facilitar el seu estudi, els catalitzadors es poden classificar segons el tipus de catàlisi en el que actuen, i podem parlar de tres categories: catàlisi homogènia (el catalitzador es troba en la mateixa fase que reactius i productes) ^[15] i catàlisi heterogènia (el catalitzador i el substrat es troben en diferents fases) ^[16].

1.1.3. **Catàlisi Homogènia versus Catàlisi Heterogènia**

Durant el segle XX, els químics han aconseguit èxits considerables en la catàlisi heterogènia, mentre que en el cas de la catàlisi homogènia, no ha estat fins després de la Segona Guerra Mundial (hidroformilació) i especialment des de la dècada de 1970 (hidrogenació) que s'ha donat un avenç important ^[16].

Per una banda, la catàlisi heterogènia, que es beneficia d'una fàcil separació del catalitzador i que permet l'ús d'altres temperatures, ha estat caracteritzada durant molt de temps per la manca de selectivitat i la falta de comprensió dels aspectes mecanístics que són indispensables per a la millora dels seus paràmetres. Moltes de les reaccions químiques industrials tenen lloc en presència de catalitzadors sòlids i d'aquí la gran importància d'aquest tipus de catàlisi al llarg de la història. Com a exemple, és destacable el procés Haber-Bosch d'obtenció de NH_3 a partir de N_2 i H_2 i que té lloc en presència de Fe finament dividit i pel qual van obtenir el Premi Nobel l'any 1918. La catàlisi heterogènia és en realitat un fenomen d'interfase en el que els reactius difonen a la superfície del catalitzador i s'hi adsorbeixen mitjançant la formació d'enllaços químics (quimiosorció). Per a sòlids catalitzadors heterogenis, la superfície del catalitzador és fonamental ja que determina la disponibilitat de llocs catalítics i, per tant, una maximització de la superfície catalítica durà a un augment de la efectivitat de la reacció catalítica. Fins al moment,

una estratègia habitual per aconseguir-ho ha estat (i de fet encara és) la immobilització dels catalitzadors sobre suports (carbó, alumina, sílica) ^[16]. Actualment, i gràcies a la revolució que han suposat la Nanociència i la Nanotecnologia, s'investiga l'ús de nanopartícules com a catalitzadors, donat que la seva elevada relació àrea/volum implica una maximització directa de la superfície catalítica.

Per altra banda, la catàlisi homogènia, tot i ser molt eficient i selectiva, s'usa en pocs processos industrials, perquè pateix de la dificultat de la recuperació del catalitzador del medi de reacció i de la seva limitada estabilitat tèrmica ^[15].

Avui en dia però, els conceptes de Química Verda i Catàlisi Verda (*Green Chemistry* i *Green Catalysis*) s'estan imposant i requereixen d'un ús de catalitzadors més respectuosos amb el medi ambient, que permetin una fàcil separació del catalitzador del medi de reacció i la possibilitat de reutilització de l'espècie catalítica sense que això impliqui una pèrdua en l'eficiència catalítica ^[17]. Aquestes condicions duen cap a nous objectius de recerca per al desenvolupament de catalitzadors que treballin en la interfase entre la catàlisi homogènia i heterogènia. Tanmateix, el considerable coneixement acumulat en catàlisi homogènia, heterogènia, suportada i bifàsica, incloent també els estudis en condicions no clàssiques (sense dissolvent, catàlisi en aigua aquosa, ús de líquids iònics, química del fluor, ús de microemulsions, micel·les, micel·les inverses, vesícules, tensioactius, aerogels, polímers o dendrímers), ha d'ajudar a dissenyar sistemes catalítics més eficients i curosos amb el medi ambient ^[18].

En aquest context, l'ús de MNPs de metalls de transició en la catàlisi és un tema de gran actualitat científica, tal com es reflecteix en el gran nombre de publicacions científiques que se'n deriven ^[19-21], doncs és un camp que es troba a la frontera entre la catàlisi homogènia i heterogènia ("semi-catàlisi heterogènia"), i aporta la selectivitat i l'eficiència necessària a la catàlisi heterogènia.

1.2. Nanopartícules Metàl·liques

Des de fa segles, l'home ha estat aprofitant de les particulars propietats dels materials nanocompòsits sense adonar-se'n. Així, per exemple, un dels primers objectes que es coneixen amb nanopartícules metàl·liques és molt anterior a la ciència moderna: es tracta del Calze Lycurgus (segle IV, Roma), que conté nanopartícules d'or i de plata (d'aproximadament 70 nm). No obstant, els primers intents sistemàtics de fabricació de materials amb nanopartícules, però, s'atribueixen a Johann Kunckel (1638 -?) que va dissenyar procediments per a la incorporació d'or en sílice mòlta, produint el "vidre robí" ^[9].

Tot i així, no va ser fins al segle XIX i, especialment, al XX que es va començar a entendre que hi havia una "escala de la matèria" que podia ser la causant d'aquests i molts altres processos i coloracions: el 1857 Faraday descobreix els col·loides d'or, el 1905 Einstein teoritza l'estat

col·loïdal de la matèria, el 1932 Langmuir estableix l'existència de monocapes d'àtoms, el 1958 Feynman treu a la llum el terme nanoescala, el 1974 es parla per primera vegada de Nanotecnologia, etc. ^[22]. Però no ha estat fins molt recentment que s'ha començat a investigar a fons en aquest camp, en part gràcies a la disponibilitat de tècniques d'anàlisi que fins al moment d'aparèixer semblaven impossibles, com ara la Microscòpia de Força Atòmica ^[23].

En concret, i dins el món dels nanomaterials, les MNPs han atret l'atenció en la última dècada per la seva relativament alta activitat química i la seva especificitat d'interacció, ja que les seves propietats són molt diferents a les dels seus equivalents macroscòpics ^[2]. De fet, la reducció dels *bulk materials* a mida nanomètrica induïx efectes dependents de la grandària derivats de:

- » un augment de la relació superfície-volum que implica un gran augment de l'àrea superficial i de la fracció de les espècies en la superfície;
- » canvis de l'estructura electrònica de les espècies que componen les nanopartícules i de les nanopartícules en el seu conjunt;
- » canvis en les agrupacions (estructura de la xarxa, distàncies interatòmiques) de l'espècie a la nanopartícula i la presència de defectes;
- » confinament i efectes quàntics (a causa del confinament de portadors de càrrega en una partícula de mida comparable al d'un electró) ^[22].

1.2.1. Mètodes de Síntesi de Nanopartícules Metà·liques

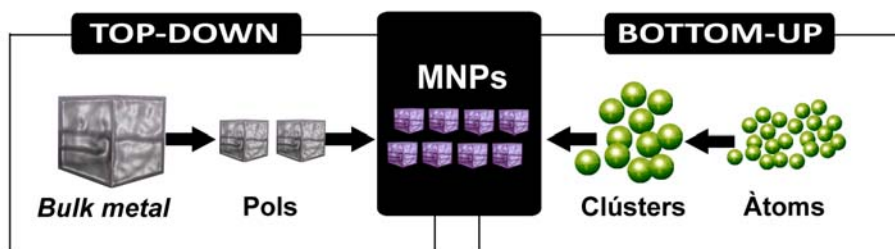


Figura 1.2. Esquema de les metodologies sintètiques *Top-Down* i *Bottom-Up*.

En general hi ha dues rutes de preparació de MNPs, (**Figura 1.2.**): *Top-Down* i *Bottom-Up* ^[1]. Els mètodes *Top-Down* són aquells que redueixen les partícules macroscòpiques a escala nanomètrica. Aquesta ruta normalment no és molt apropiada per a preparar partícules uniformes de mides molt petites. En canvi, els mètodes *Bottom-Up* sí que permeten obtenir petites partícules uniformes (normalment de diferents formes i estructures). Aquestes rutes comencen a partir d'àtoms que poden afegir (ja sigui en solució o en fase gas) per formar partícules de major grandària.

En aquest treball, però, s'ha optat per classificar els diferents mètodes de síntesi de MNPs en Rutes Físiques i Rutes Químiques ^[9]. Les rutes físiques de síntesi, inclouen: la Radiació Microones (deposició de sals de metalls assistida per microones), la Sonoquímica (ús d'ones sòniques en sistemes químics), el LASER de polsos (vaporització de metalls i deposició en un

suport) i el Plasma (reducció per Plasma). A la **Taula 1.1.** es presenten diferents mètodes químics de síntesi, que en general són més econòmics, doncs no requereixen la utilització d'equips o instruments tan específics com els mètodes físics.

En aquest treball la Síntesi de Nanopartícules s'ha dut a terme a partir de la Reducció de sals de metall (tal i com s'explicarà en l'apartat 2. Part Experimental).

Taula 1.1. Mètodes Químics de síntesi de MNPs.

Mètode	Principi	Avantatges	Desavantatges
Tradicionals	Impregnació	Fàcil, no cal equipament	Poc control de la mida,
	Co-precipitació	especialitzat	aglomeració de les MNPs
	Precipitació-deposició		
Micro-emulsions	Impregnació d'un suport sòlid amb una microemulsió amb la sal del metall precursor	Distribució estreta de mides de cristalls	
Fotoquímica	Deposició foto-assistida	Respectuosa amb el medi ambient	Difícil control de la mida i la distribució de les MNPs
Síntesi Química de Vapor	Vaporització del metall	Controlable i reproduïble i permet l'ús de gran varietat de suports	Limitada per la pressió de vapor del precursor
Altres	Bescanvi iònic / Reducció	Millor control del creixement i de la distribució de les MNPs	Cal un excés d'agent reductor

1.2.2. *Inestabilitat de les Nanopartícules Metàl·liques*

Tal i com ja s'ha comentat, el major inconvenient que encara limita l'aplicació de les MNPs és la seva insuficient estabilitat deguda a la tendència a agregar-se que aquestes presenten ^[22]. Un mecanisme típic d'agregació és l'anomenat *Ostwald Ripening* ^[24], mecanisme de creixement pel qual les partícules més petites es dissolen i són consumides per les més grans: com a resultat, la mida de les MNPs augmenta i la seva solubilitat disminueix.

L'estabilització de les MNPs és necessària per tal de: (i) prevenir el creixement incontrolat, (ii) prevenir-ne l'agregació, (iii) controlar la velocitat de creixement i la mida final de partícula, (iv) permetre que siguin solubles en diferents solvents, i (v) acabar la reacció de creixement de la partícula.

Un bon mètode per assolir aquesta estabilització és la inclusió de MNPs en matrius polimèriques tals com membranes de bescanvi iònic ^[4, 9].

1.3. Membranes catalítiques

La Tecnologia de Membranes és una disciplina relativament nova i en constant desenvolupament, però que encara té una component empírica molt important ^[25]. En part per això, avui en dia encara costa trobar una definició unívoca i concloent de membrana. Una definició actualment bastant estesa i acceptada és la següent: “una membrana és una regió material que actua de barrera entre dos fluids i que restringeix o afavoreix el moviment d’un o més components dels fluids a través d’ella”. Però aquesta és una definició molt general. Per tal de concretar més, s’opta per escollir certs criteris de classificació tals com són la naturalesa (naturals o sintètiques), transport (poroses, de bescanvi iònic o denses) o estructura (microscòpica o macroscòpica) ^[26].

Algunes de les característiques dels processos de membrana són: la separació es realitza de manera contínua, existeix la possibilitat de combinar els processos amb altres processos de separació, l’escalat dels processos és senzill i les propietats de les membranes són ajustables. Malgrat aquests avantatges, també cal esmentar que hi ha certs inconvenients a tenir en compte, com és la generació de *fouling* (embrutiment) a la membrana, el baix temps de vida i la baixa selectivitat al flux. És important mencionar però que els processos de membrana difereixen els uns dels altres, i que, per això, cada tipus de membrana (junt amb la seva aplicació) s’ha de considerar com un estudi propi en si ^[27].

Les membranes catalítiques es componen d’una barrera que controla la transferència de massa i un catalitzador encarregat de la conversió dels reactius. D’aquesta manera s’obté un material que ha augmentat el seu rendiment mitjançant la integració de les funcions catalítiques i de la separació selectiva *in-situ* dels productes a partir de reactius ^[28].

Els nombrosos intents de combinar les millors propietats de catalitzadors homogenis i heterogenis han dut a treballar amb diferents tipus o configuracions de membranes catalítiques utilitzant sòlids inorgànics o polímers com a suport catalitzador ^[28, 29] (**Figura 1.3.**).

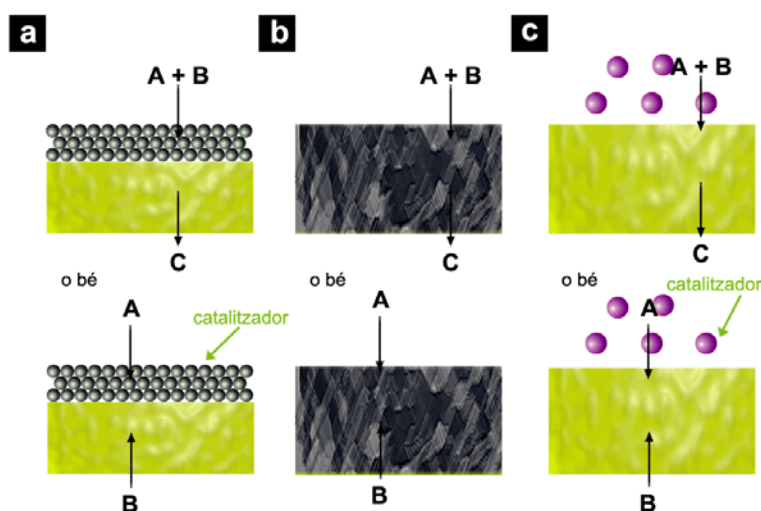


Figura 1.3. Diferents tipus de membranes catalítiques: (a) catalíticament actives, (b) catalítiques inherents, i (c) membranes catalítiques inerts.

Normalment, les membranes catalítiques acostumen a ser ceràmiques o metàl·liques i, donada la seva gran estabilitat, poden resistir elevades temperatures i/o pressions i concentracions molt elevades de productes corrosius. Malauradament els seus principals desavantatges són el seu cost i la seva fragilitat ^[30].

1.3.1. Membranes Polimèriques

Tot i que no acostumen a emprar-se com a membranes catalítiques, les membranes orgàniques o polimèriques constitueixen una part molt important dins de la Tecnologia de Membranes, tant des del punt de vista de volum de fabricació com de les seves possibles aplicacions ^[26]. El gran avantatge d'aquest tipus de membranes és la gran versatilitat dels polímers que les componen, doncs (i) es pot exercir cert control sobre les configuracions moleculars dels polímers, (ii) es pot controlar la forma física final del polímer i (iii) existeix una gran varietat de polímers que permet un disseny específic de la membrana final.

Estructuralment parlant, es poden dividir les membranes polimèriques en dos grups: poroses, quan presenten un diàmetre de porus superior als 20 Å, i no poroses (denses). A la **Figura 1.4.** es mostren algunes de les estructures poroses típiques que poden aparèixer en les membranes.

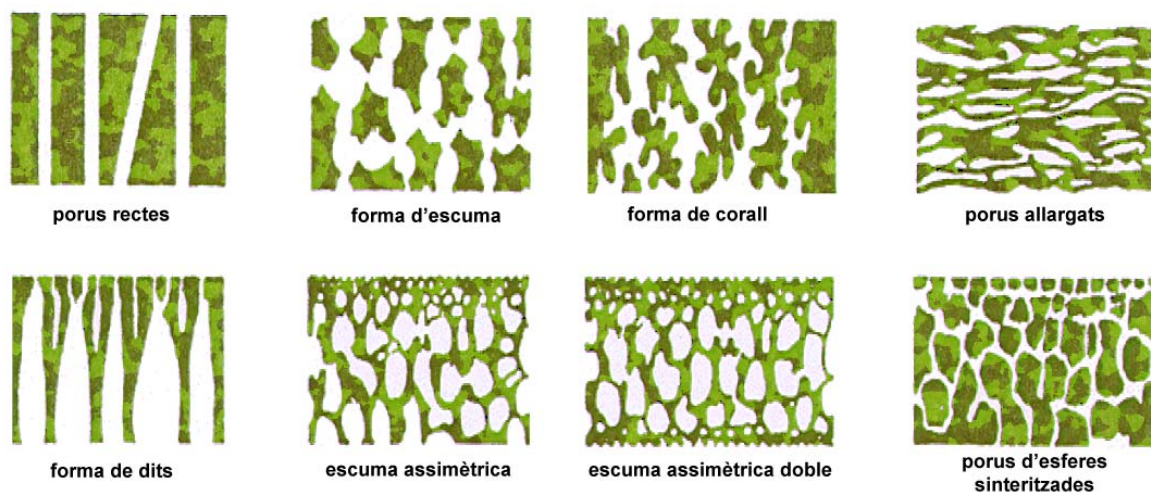


Figura 1.4. Tipus d'estructures poroses en membranes polimèriques.

Els materials polimèrics emprats en la preparació de membranes són diversos, i la seva selecció es basa en les necessitats de l'aplicació final a la que aquestes estaran dedicades. Per tant, cal escollir el polímer més adequat depenent de les propietats del material i tenint en compte quin procés és el que es vol dur a terme.

Per exemple, les membranes de bescanvi iònic (*Ion-Exchange Membranes*, IEMs) són membranes amb grups funcionals ionitzables i permeables a electròlits en solució aquosa. Segons quins siguin els ions bescanviats es classifiquen en: (i) membranes de bescanvi catiònic (*Cation Exchange Membranes*, CEMs), que contenen grups carregats negativament (p.e. -SO_3^-) o (ii) membranes de bescanvi aniònic (*Anion Exchange Membranes*, AEMs), que contenen grups carregats positivament (p.e. -NR_3^+) ^[31].

Dins del grup de polímers funcionalitzats emprats per a la fabricació de IEMs s'inclouen els polímers fluorats com el Nafion® i els polímers aromàtics sulfonats, com és el cas de la Polièterètercetona sulfonada (*Sulfonated PolyEtherEtherKetone*, SPEEK) o la Poliètersulfona sulfonada amb grup cardo (SPES-C)^[32, 33]. Aquests polímers tenen un gran interès pràctic com a resultat de les seves propietats termoplàstiques, la seva gran resistència química i les seves bones propietats mecàniques. A més a més, la forma sulfonada augmenta la solubilitat en determinats dissolvents, la qual cosa permet realitzar fàcilment la formació de pel·lícules primes^[33].

1.3.2. Síntesi de Nanopartícules Metàl·liques en Membranes

Els nanocompòsits de polímer-metall es poden obtenir per dos mètodes diferents, *in situ* i *ex situ*. En els mètodes *in situ*, les partícules de metall es generen dins d'una matriu de polímer per descomposició (per exemple, termòlisi, la fotòlisi, radiòlisi, etc.) o per la reducció química d'un precursor metàl·lic dissolt en el polímer. En l'enfocament *ex situ*, primer es produeixen les nanopartícules per via química suau i després es dispersen en matrius polimèriques.

Les tècniques *ex situ* per a la síntesi de nanocompòsits polímer-metall són sovint preferides als mètodes *in situ* a causa de l'alta qualitat òptica que es pot aconseguir en el producte final. En canvi, però, els mètodes *in situ* permeten una estabilització directa durant la formació de les nanopartícules, de manera que aquestes no han de passar per tractaments de passivació per evitar que s'agreguin. L'elecció d'una ruta o altra vindrà marcada doncs per l'aplicació final del material i per les tècniques de síntesi de les que es disposin^[34, 35].

Des del punt de vista de les IEMs, els grups funcionals poden actuar o bé com a immobilitzadors de MNPs o bé com a nanoreactors per tal de generar-les. En el primer cas es tractaria d'una síntesi *ex situ*, doncs les MNPs es generaran fora de la membrana i després s'hi immobilitzaran gràcies a les interaccions electrostàtiques entre la superfícies de les nanopartícules i els grups funcionals. La segona opció és la síntesi *in situ*, perquè les nanopartícules es faran créixer dins de la membrana a partir de precursors i de reaccions químiques. Com a resultat final, combinant membranes i nanopartícules s'obtenen membranes catalítiques del tipus reactor.

En aquest estudi i per tal de generar membranes catalítiques del tipus reactor s'ha establert com a objectiu final l'obtenció d'un nou suport polimèric (SPES-C) que es pugui utilitzar per al desenvolupament de membranes poroses catalítiques carregades amb MNPs de Pal·ladi (*Palladium Nanoparticles*, PdNPs) obtingudes mitjançant IMS i basat en les següents etapes:

- » Obtenció i caracterització del SPES-C.
- » Obtenció i caracterització de membranes per inversió de fase per immersió.
- » Síntesi intermatricial de MNPs en el nou suport i caracterització.
- » Avaluació de les propietats catalítiques.

2. PART EXPERIMENTAL

A continuació es presenta la metodologia experimental emprada durant el desenvolupament dels diferents estudis, incloent-hi una descripció dels reactius, instruments i tècniques utilitzades.

2.1. Reactius

Tots els reactius emprats del tipus “reactiu analític” han estat usats directament i totes les solucions aquoses han estat preparades amb aigua desionitzada (miliQ). El polímer Poliètersulfona Cardo (*PolyEtherSulfone with Cardo group*, PES-C) va ser subministrat pel Dr. Trong Nguyen (Universit  de Rouen) i en posteriors apartats se’n detalla la seva modificació.

2.1.1. Preparació de la Poliètersulfona amb grup Cardo sulfonada (SPES-C)

La reacció de sulfonació de la Poliètersulfona amb grup Cardo (PES-C) s’ha dut a terme a partir de la bibliografia consultada i escollint les condicions que poden dur a aconseguir un grau de sulfonació adient per l’aplicació final ^[12, 36-38] (**Figura 2.1**). El polímer precursor sec es dissol lentament en H₂SO₄ en un bany d’aigua a 60  C sota agitació constant i controlant que la Temperatura no vari .

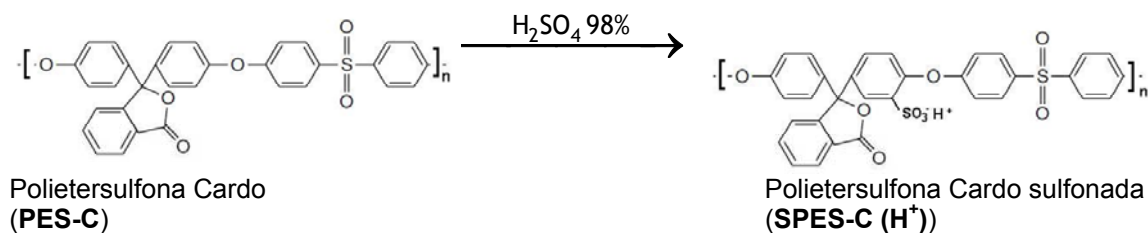


Figura 2.1. Reacció de Sulfonació del PES-C.

Es van fer dues sulfonacions diferents, tal i com s’indica a la **Taula 2.1**. En ambdós casos, transcorregut el temps de reacció, la solució es passa a un embut d’addició i s’aboca gota a gota a un bany d’aigua – gel sota agitació. Es decanta, es filtra i es renta el polímer amb aigua desionitzada fins a obtenir pH ~ 5. A continuació, en un got de precipitats, s’afegeix el SPES-C obtingut i 200 mL d’una solució de NaOH 1M i es deixa agitant entre 3-4 h. Es renta amb aigua desionitzada fins aconseguir pH ~ 7 i s’asseca a l’estufa (1 nit a 120  C). D’aquesta manera s’obte el polímer en la seva forma sòdica.

Taula 2.1. Característiques de les dues Sulfonacions.

LOT	Temps de reacció (h)	Pes PES-C (g)	Volum NMP (mL)	Relació pes / Volum (%)
SPES-C-1	4,87	20,0100	185	10,8
SPES-C-2	6,28	20,0000	167	12,0

2.2. Tècniques analítiques i de caracterització

Al llarg d'aquesta investigació s'han emprat diverses tècniques analítiques i de caracterització amb l'objectiu de caracteritzar i avaluar les propietats dels diferents materials obtinguts.

2.2.1. Caracterització de l'estructura polimèrica

Per tal d'avaluar qualitativament el grau de sulfonació i assignar el C sulfonat s'usen els espectres de Ressonància Magnètica Nuclear de Protó (^1H -RMN) i Ressonància Magnètica Nuclear de Carboni (^{13}C -RMN) i de l'espectre d'Infraroig del PES-C i del SPES-C.

2.2.1.1. Ressonància Magnètica Nuclear

L'espectroscòpia RMN és una tècnica basada en l'absorció de radiació electromagnètica (rang de les radiofreqüències) per part de nuclis atòmics (amb moment magnètic diferent de zero) sotmesos a un camp magnètic extern. L'entorn de cada nucli és el que determina la freqüència exacta d'aquesta absorció, per la qual cosa és emprada principalment en l'elucidació d'estructures moleculars, encara que també es pot emprar amb fins quantitatius^[39].

Per tal d'obtenir els diferents espectres es preparen solucions (1% en pes per a les mostres per al ^{13}C NMR i 0.1% en pes per a les mostres per al ^1H NMR) de PES-C i SPES-C en DMSO (Dimetilsulfòxid) deuterat.

2.2.1.2. Espectroscòpia d'Infraroig amb transformada de Fourier de Reflectància Atenuada (FTIR-ATR)

L'espectroscòpia d'Infraroig Mitjà (IR) és un mètode molt fiable i ben reconegut que permet caracteritzar, identificar i en alguns casos quantificar gran varietat de substàncies^[39]. En concret, la tècnica de Reflectància Total Atenuada (ATR) en els darrers anys ha revolucionat l'anàlisi de les mostres sòlides i líquides, ja que fa innecessària la preparació de mostres.

Es va caracteritzar el polímer per FTIR-ATR (*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) i analitzar la banda característica de *stretching* del grup sulfònic (1345 cm^{-1}). D'aquesta manera s'enregistren els corresponents espectres del polímer sense sulfonat, el polímer sulfonat i el nanocompòsit amb PdNPs.

2.2.2. Caracterització de les membranes i nanocompòsits

2.2.2.1. Espectroscòpia d'Emissió Atòmica de Plasma Acoblat Inductivament

L'Espectroscòpia d'Emissió Atòmica de Plasma Acoblat Inductivament (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, ICP-AES) permet realitzar l'anàlisi multielemental d'una mostra en dissolució aquosa a partir de la radiació electromagnètica singular que els diferents elements presents emeten en ser excitats per un plasma a alta temperatura^[39].

En aquest treball s'ha fet servir per determinar el poder bescanviador de les membranes sintetitzades

Per fer l'anàlisi de les mostres mitjançant la tècnica ICP-AES cal tenir els metalls en solució. Per això cal digerir les diferents mostres de nanocompòsit en 1 mL d'aigua règia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1) durant 24 hores. A continuació i prèviament a l'anàlisi, es dilueixen les mostres a un volum

conegut i es filtren (amb filtres de xeringa Millipore 0.22 μm) per tal d'eliminar les restes de membrana presents en solució.

La recta de calibrat s'obté a partir de patrons preparats de dissolucions estàndard certificades de Pd i de Cu de 1000 ppm (JT Baker). Les longituds d'ona utilitzades per quantificar els metalls van ser: 324.754 i 327.396 nm per al Cu, i 324.270, 342.124 nm per al Pd.

2.2.2.2. Espectroscòpia de Masses de Plasma Acoblat Inductivament

L'Espectroscòpia de Masses de Plasma Acoblat Inductivament (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*, ICP-MS) és un tipus d'espectrometria de masses molt sensible, capaç de detectar metalls i gran part de no-metalls d'una dissolució aquosa en concentracions molt baixes (de l'ordre dels ppb) a partir de la generació d'ions amb un plasma acoblat per inducció i amb un espectròmetre de masses com a mètode de separació i detecció dels ions generats ^[39].

Les mostres es van tractar de la mateixa manera que les analitzades per ICP-AES: digestió en aigua règia, dilució, filtració i anàlisi.

2.2.2.3. Microscòpia Electrònica de Transmissió (TEM)

Aquesta tècnica microscòpica es basa en la generació d'un feix d'electrons puntual (tant com sigui possible) a partir d'un filament prim de Tungstè sotmès a una elevada diferencia de potencial. El feix d'electrons generat s'enfoca i s'accelera mitjançant tot un seguit de lents electromagnètiques de manera que travessi la mostra interaccionant amb ella. Normalment, es bombardeja la mostra amb una font d'electrons entre 100-200 keV i la imatge es genera a partir de la dispersió elàstica i inelàstica dels electrons que la travessen. Aquesta tècnica opera entre 600 i 10^6 augments i permet obtenir resolucions de fins a 0,5 Å ^[40]. A més es requereix treballar en condicions d'alt buit i que la mostra sigui ultrafina perquè el feix d'electrons sigui capaç de travessar-la.

Per tal de dur a terme la caracterització de les nanopartícules generades mitjançant TEM, es dissol una fracció del nanocompòsit en el mínim volum de Dimetilformamida (DMF), a continuació es diposita una gota d'aquesta tinta sobre una reixeta de Cu o Ti recoberta d'una fina pel·lícula carboni.

2.2.2.4. Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM)

En aquest cas es fa servir un microscopi que utilitza un feix d'electrons enfocat sobre la mostra per tal de revelar-ne detalls específics de la superfície (topografia) a partir de la detecció i ampliació dels electrons secundaris (*Secondary Electrons*, SE) i electrons primaris rebutjats (*Backscattered electrons*, BSE) emesos com a resultat de la interacció amb la mostra. El feix d'electrons recorre la superfície de la mostra al temps que un tub catòdic en recull els electrons emesos i en permet digitalitzar la imatge ^[40, 41].

En aquesta tècnica és molt important el pretractament de les mostres. Per una banda, si es vol veure la superfície del material que no és prou conductor, cal aplicar-li un recobriment de metall (normalment Au, Au/Pd, Cr, etc.) d'uns 10 nm de gruix per tal d'evitar acumulació de càrregues a

la superfície. Les mostres analitzades en aquest treball es van recobrir sempre amb Au. Per altra banda, si es vol veure el tall transversal d'un material poc rígid la fractura del qual no és prou neta, cal congelar la mostra amb N₂ líquid per facilitar-ne el seu tractament. Després es procedeix, com en el cas d'imatges de superfície.

2.2.2.5. Espectrofotometria Ultraviolat-Visible

El terme Espectroscòpia Ultraviolat-Visible (UV-Vis) es refereix a l'espectroscòpia d'Absorció o Reflectància en la regió de l'espectre electromagnètic de la llum en els rangs visible i adjacents (UV, IR), zona de l'espectre on les molècules interaccionen amb la radiació i es produeixen transicions electròniques, entre l'estat fonamental i l'estat excitat. La quantitat de radiació implicada es pot relacionar amb la quantitat de molècules existents a la mostra. Així, aplicant la Llei de Lambert Beer (**eq. (2-1)**) es pot determinar la concentració d'una espècie que absorbeix en aquesta regió:

$$A^{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2-1)$$

on A^{λ} és l'absorbància mesurada a una determinada longitud d'ona (λ), I_0 és la intensitat de la llum incident, I és la intensitat de la llum que arriba al detector després de passar per la mostra, b la longitud del camí òptic o gruix de la mostra, i c la concentració de l'espècie absorbent. Per a cada espècie i longitud d'ona (λ), ε és una constant coneguda com la absortivitat molar o coeficient d'extinció.

2.3. Instrumentació

Els equips i dispositius emprats durant el transcurs d'aquesta investigació, així com la tècnica per a la qual han estat emprats i la seva ubicació queden detallats a la **Taula 2.2**.

Taula 2.2. Resum de tècniques i equips utilitzats i la seva ubicació.

Tècnica	Instrument	Ubicació*
RMN	DPX-360 AVANCE360	SeRMN
FTIR-ATR	Perkin Elmer Spectrum GX	SAQ
ICP-AES	Intrepid II XSP, Thermo Elemental	GTS
ICP-MS	Agilent 7500	Leitat
TEM	JEOL JEM-2011, Jeol LTD	SM
	JEOL JEM-1400, Jeol LTD	SM
SEM	HITACHI S-750, Hitachi LTD	SM
UV-Vis	Pharmacia LKB Novaspec II	GTS

* SeRMN = Servei de Resonància Magnètica Nuclear (UAB); SAQ = Servei d'Anàlisi Química (UAB); GTS = Grup de Tècniques de Separació (UAB); SM = Servei de Microscòpia (UAB)

2.4. Preparació de Membranes

De les diferents tècniques existents per a la fabricació de membranes polimèriques^[26], en aquest treball hem seleccionat la tècnica de Inversió de Fase que es basa en una precipitació controlada del polímer degut a un canvi de fase. En concret, les membranes s'han preparat segons la metodologia d'Inversió de Fase per Immersió^[42], que s'il·lustra a la **Figura 2.2.** i on el procés de solidificació s'inicia quan un polímer dissolt entra en contacte sobtadament amb un altre líquid que actua com a “no solvent” (és a dir, en el qual el polímer és insoluble).

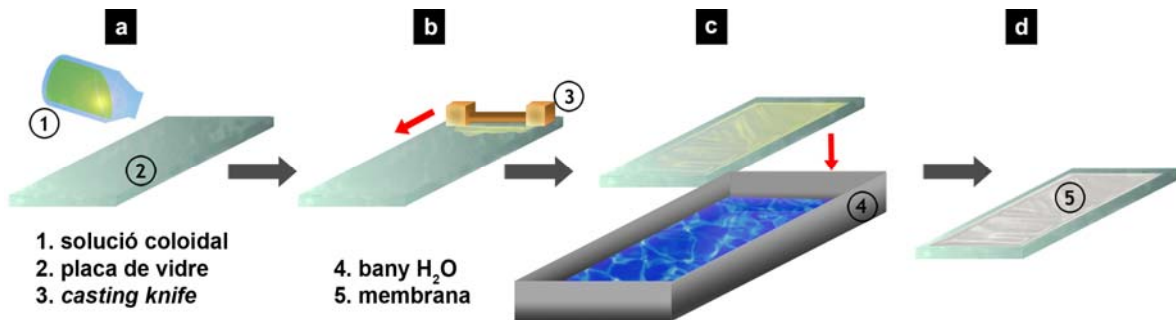


Figura 2.2. Representació esquemàtica de la preparació per Inversió de Fase per Immersió: (a) s'aboca el polímer en solució sobre la placa de vidre, (b) es passa el *casting knife* a fi d'aconseguir una pel·lícula uniforme (c) es submergeix en un bany coagulant de no-solvent i (d) es retira del bany i s'obté la membrana solidificada.

Durant el treball d'investigació s'ha treballat amb dos tipus de membranes: membranes de SPES-C i membranes compostes de SPES-C / PES-C (*Blend membranes*). A la **Figura 2.3.** es mostra un esquema de les membranes preparades a partir del polímer sulfonat SPES-C, on s'indica amb la nomenclatura (m1, ..., mn) cada membrana obtinguda. A continuació es detalla la preparació de cadascun d'ambdós tipus.

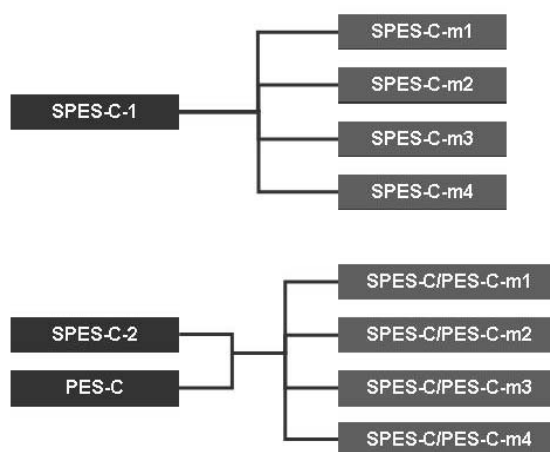


Figura 2.3. Esquema de les diferents membranes preparades a partir dels lots d'SPES-C i PES-C.

2.4.1. Membranes SPES-C

Per aquest tipus de membranes, es parteix del polímer SPES-C (LOT SPES-C-1) net i sec, i es prepara una solució al 25% en massa en N-metilpirrolidona (NMP) (exactament: 4,3042 g de SPES-C en 12,4 mL de NMP). Es diposita una pel·lícula de solució polimèrica sobre un vidre net i sec fent servir un nivell especial (anomenat *casting knife*) que està calibrat de tal manera que el gruix de la pel·lícula dipositada és de 25 µm. A continuació el vidre es submergeix en un bany d'aigua que actua com a no solvent i on es produeix la solidificació de les membranes que, posteriorment s'emmagatzemen en aigua per evitar que s'assequin i canviïn la seva morfologia (els porus podrien col·lapsar).

2.4.2. Membranes SPES-C / PES-C

En aquest cas es parteix del mateix polímer sulfonat però d'un lot diferent (LOT SPES-C-2), també net i sec, i es prepara una nova solució al 25% en massa de SPES-C en NMP (5,0004 g de SPES-C en 14,5 mL de NMP). A continuació es barregen 4,0204 g de la solució preparada amb 4,0002 g de PES-C i s'afegeix suficient NMP fins a obtenir una solució del 25% en massa de la barreja de polímers. D'aquesta manera s'obtiniran membranes mescla (*Blend membranes*) amb una relació de composició de SPES-C / PES-C del 25%.

Pel que fa a la precipitació, es segueix el mateix procediment de les membranes SPES-C.

2.5. Preparació de material nanocompòsit

La metodologia emprada per a la preparació de MNPs estabilitzades sobre les membranes polimèriques preparades (*Polymer-Stabilized Metal Nanoparticles*, PSMNPs) ha estat la tècnica de la Síntesi Intermatricular (IMS), que és una estratègia del tipus *Bottom-Up*, que permet obtenir de manera senzilla nanopartícules de mida controlable. Els passos s'esquematitzen a la **Figura 2.4** i bàsicament es tracta d'un procediment seqüencial de càrrega / reducció.

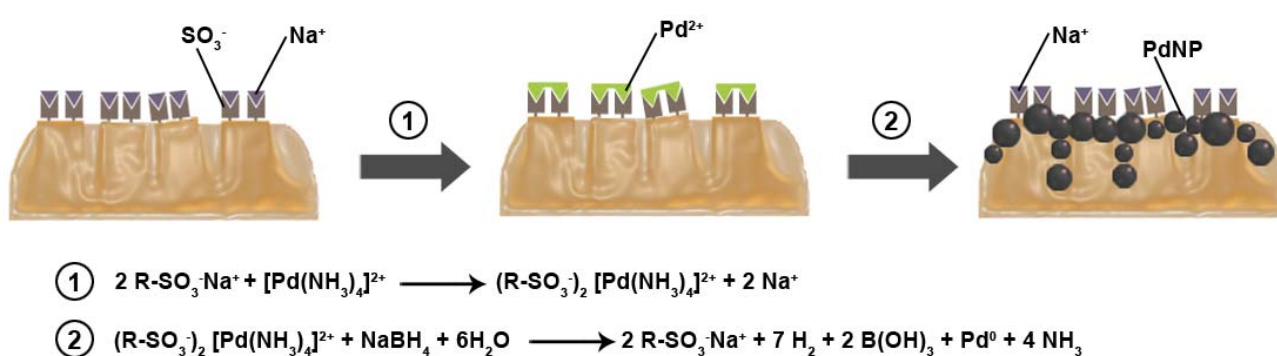


Figura 2.4. Representació esquemàtica de la Síntesi de nanopartícules de Pd per la Tècnica IMS.

La fase de càrrega s'inicia submergeint les membranes en una solució de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.001 M, de manera que els grups sulfònics del polímer es carreguen amb els ions positius del complex de pal·ladi (Bescanvi Iònic). Després d'eliminar l'excés de solució del complex metàl·lic netejant les membranes amb aigua desionitzada, es procedeix a la reducció dels ions metàl·lics

immobilitzats fent la immersió de la mostra en una solució reductora (NaBH_4 0.5 M). D'aquesta manera els ions Pd^{2+} passen a Pd^0 i es formen les nanopartícules estabilitzades a la matriu polimèrica.

Com que després d'aquesta primera síntesi es recuperen els grups sulfònics en la seva forma sòdica, es pot procedir amb una segona càrrega del metall (repetint els passos marcats a la **Figura 2.4.**)^[7].

2.6. Caracterització de Membranes i Nanocompòsits

2.6.1. Absorció d'aigua (MWU)

Com que els polímers sulfonats són higroscòpics, cal tenir en compte la quantitat d'aigua que absorbeixen les membranes i quantificar el pes d'aigua absorbit per gram de membrana. Per això, es pesen porcions de cada membrana humida (pes humit, w_w), s'assequen a l'estufa durant 24-48 h a 80 °C i es tornen a pesar (pes sec, w_d). Es calcula el % d'Absorció d'aigua de la membrana (*Membrane Water Uptake*, MWU) com:

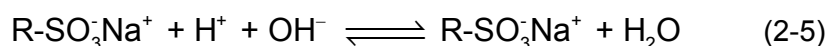
$$\text{MWU} = \frac{w_w - w_d}{w_w} \cdot 100 \quad (2-2)$$

2.6.2. Capacitat de Bescanvi Iònic (IEC)

La Capacitat de Bescanvi Iònic (*Ion-Exchange Capacity*, IEC) expressa els miliequivalents (meq) de posicions bescanviadores d'ions per gram de matriu polimèrica. Existeixen diferents mètodes que permeten determinar la IEC de la membrana. Durant aquest treball s'han utilitzat dos d'aquests mètodes.

2.6.2.1. Determinació de la IEC per valoració Àcid - Base

Aquesta determinació ens dona una idea de la quantitat de grups sulfònics que poden bescanviar ions i requereix que es parteixi del polímer sota la seva forma àcida, perquè es valoren els protons bescanviats. Per tal d'aconseguir-ho, es submergeix una mostra de cada membrana (entre 20 i 70 mg en pes sec) en 20 mL HCl 2M durant 1 dia per tal de forçar la protonació de tots els grups sulfònics. A continuació es renten les membranes amb abundant aigua desionitzada i es submergeixen en 20 mL d'una solució 1M de NaCl durant 1 dia. D'aquesta manera s'alliberen els H^+ corresponents als grups sulfònics accessibles en solució, i es valoren amb una solució de NaOH estandarditzada prèviament amb ftalat potàssic i fenolftaleïna com a indicador.



2.6.2.2. Determinació de la IEC per càrrega amb metall i anàlisi amb ICP-AES / ICP-MS

En aquest cas es realitza una quantificació del metall immobilitzat en forma de nanopartícules a la membrana. Aquest valor ens dona una idea de la IEC efectiva de la matriu polimèrica, és a dir, de la càrrega real de metall que es podrà aconseguir finalment en les membranes.

El procediment consisteix en tractar una mostra de cada membrana seguint els passos explicats a l'apartat 2.5., de manera que s'obtenen les membranes carregades amb PdNPs. Després, les mostres es digereixen i s'analitzen segons el procediment indicat en l'apartat 2.2.2.1., enrasant a un volum final de 25 mL.

En cas de l'anàlisi amb ICP-MS, cal tenir en compte que la concentració d'àcid present en les mostres no pot superar el 3%, i per tant es realitza una dilució.

2.6.3. **Grau de Sulfonació (SD)**

Una altra manera d'indicar la IEC d'una membrana consisteix en donar el valor del seu grau de sulfonació (*Sulfonation Degree*, SD) que pot ser una mesura útil en determinades ocasions. A l'hora de dur a terme la sulfonació d'un polímer, és possible que no totes les unitats monomèriques es sulfonin o pot donar-se el cas que es sulfonin doblement. Per això es defineix el SD com la relació de mols de polímer sulfonat *versus* els mols de polímer totals (sulfonat i no sulfonat), d'aquesta manera:

$$SD = \frac{IEC \cdot M_{PES-C} \cdot 10^{-3}}{1 - IEC \cdot 102 \cdot 10^{-3}} \quad (2-6)$$

On IEC s'expressa en meq/g, M_{PES-C} és 532 g/mol i la variació de la massa molar (al canviar un protó per un grup sulfònic en la seva forma sòdica) és 102 g/mol.

2.6.4. **Mesura de la mida de les nanopartícules**

La distribució de la mida de les MNPS preparades es va obtenir per observació directa de les imatges de TEM i la construcció dels corresponents histogrames.

En cada cas es mesuren un mínim de 200 partícules per nanocompòsit preparat fent servir el l'aplicació informàtica Acrobat Reader Professional 9.0. Amb les dades obtingudes dels histogrames s'ajusta una corba gaussiana de 3 paràmetres (**eq. (2-7)**) on x_0 és el diàmetre mitjà (el més freqüent), σ és la desviació estàndard de totes les mesures i a és una constant real definida segons es mostra a l'**eq. (2-8)**.

Els histogrames es calculen amb el programa Microsoft Excel, i l'equació s'ajusta amb el programa Sigmaplot 11.0.

$$y = a \cdot \exp \left[-0.5 \cdot \left(\frac{(x-x_0)^2}{\sigma} \right) \right] \quad (2-7)$$

$$a = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \quad (2-8)$$

2.7. Estudi de l'activitat catalítica

Per comprovar l'activitat catalítica de les membranes carregades amb PdNPs es fa la monitorització per espectrofotometria UV-VIS de la reducció catalítica del 4-nitrofenol (4-np) amb NaBH_4 (**Figura 2.5.**). El 4-np en medi bàsic (que ve donat pel NaBH_4) és groc i mostra un màxim d'absorció a 390nm, i el grau de reducció es monitoritza per la desaparició d'aquest pic.

Les proves catalítiques consisteixen en que a 5mL d'una solució aquosa 5 mM de 4-np amb agitació s'hi afegeixen 45 mL 55,5 mM i 1 cm^2 de membrana carregada amb PdNPs. Es mesura l'Absorbància a 390 nm cada 5 min.

Com a solució de control (blanc), es fan dues proves emprant la mateixa mescla de reacció una sense membrana (només 4-np i reductor), i l'altra amb una membrana sense PdNPs.

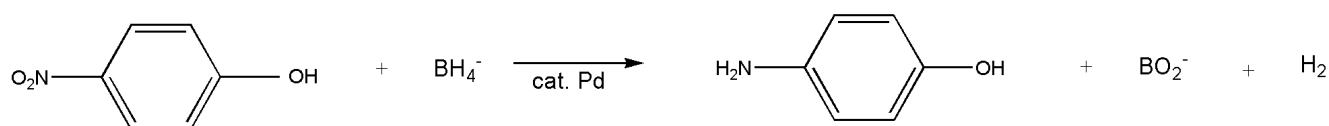


Figura 2.5. Reducció catalítica del 4-np .

Segons la bibliografia ^[34, 43, 44], podem considerar la reducció de 4-np a 4-aminofenol (4-ap) com una reacció de *pseudo* primer ordre (respecte al reactiu inicial), doncs el NaBH_4 està en excés, de manera que es poden linealitzar les dades tal i com s'indica en la **eq. (2-9)**, i tenint en compte la llei de Lambert-Beer (**eq. (2-1)**), es poden linealitzar les dades d'Absorbància obtingudes i obtenir el valor de k' (constant de velocitat aparent de la reacció) (**eq.(2-10)**).

$$\ln\left(\frac{|\text{C}(t)|}{|\text{C}_0|}\right) = -k't \quad (2-9)$$

$$\ln\left(\frac{\text{Abs}(t)}{\text{Abs}_0}\right) = -k't \quad (2-10)$$

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquest apartat es presenten els resultats obtinguts en relació a l'obtenció i caracterització del polímer sulfonat, de les membranes i els nanocompòsits així com la interpretació dels esmentats resultats.

Totes les dades que han estat necessàries per als diferents càlculs, així com les corresponents ANOVA, es troben recollides a l'**Annex 2**.

3.1. Caracterització de l'estructura polimèrica de la Poliètersulfona amb grup Cardo sulfonada (SPES-C)

Amb la idea de comprovar l'estructura polimèrica i el grau de sulfonació del polímer preparat s'empraren les tècniques de Ressonància Magnètica Nuclear de Protó i de Carboni i la Espectroscòpia d'Infraroig amb transformada de Fourier de Reflectància Atenuada.

3.1.1. Ressonància Magnètica Nuclear

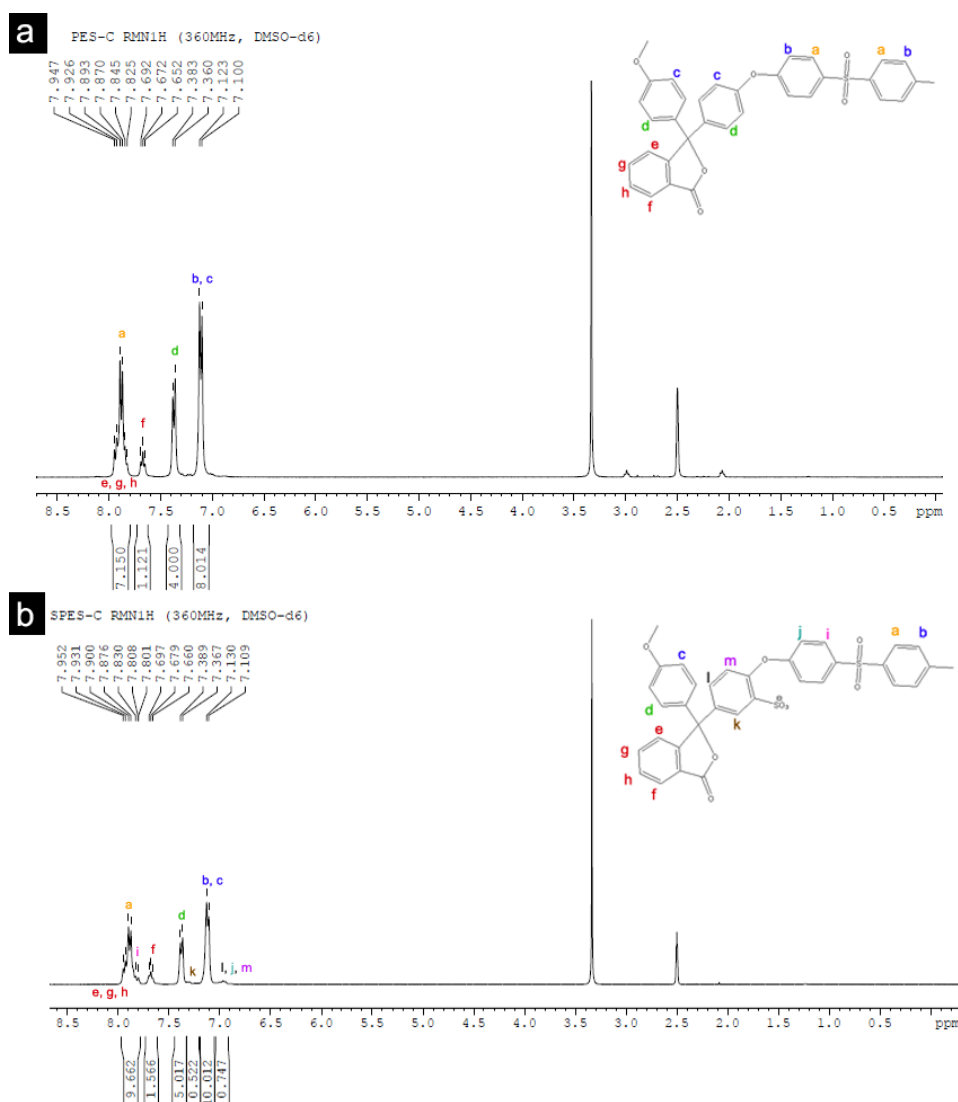


Figura 3.1. Espectres de ^1H NMR amb la corresponent assignació de pics del (a) PES-C i (b) SPES-C(Na^+).

En la **Figura 3.1.** es presenten els espectres de ^1H NMR del PES-C (a) i del SPES-C en la seva forma sòdica (b). Per tal de desenvolupar l'assignació dels diferents pics s'han emprat els espectres COSY (acoblament d'H) i NOESY (proximitat dels H), que es troben recollits en l' **Annex 1**. En el cas de l'SPES-C (Na^+) l'assignació de les bandes s'ha fet en base a bibliografia consultada [45, 46]. S'observa l'aparició d'un pic a 7.0 ppm que confirma la sulfonació del polímer en posició *orto* respecte el grup Cardo. No obstant, cal tenir en compte que no totes les unitats monomèriques del polímer es sulfonen, ni ho fan de la mateixa manera, de manera que no és possible determinar el Grau de Sulfonació (SD) a partir dels espectres.

Pel que fa a l'espectre de ^{13}C NMR del SPES-C en la seva forma sòdica (**Figura 3.2.**), l'assignació de les bandes es fa coincidint amb la bibliografia [46] i a partir de l'HSQC editat (acoblament HC) que es presenta a l'**Annex 1**.

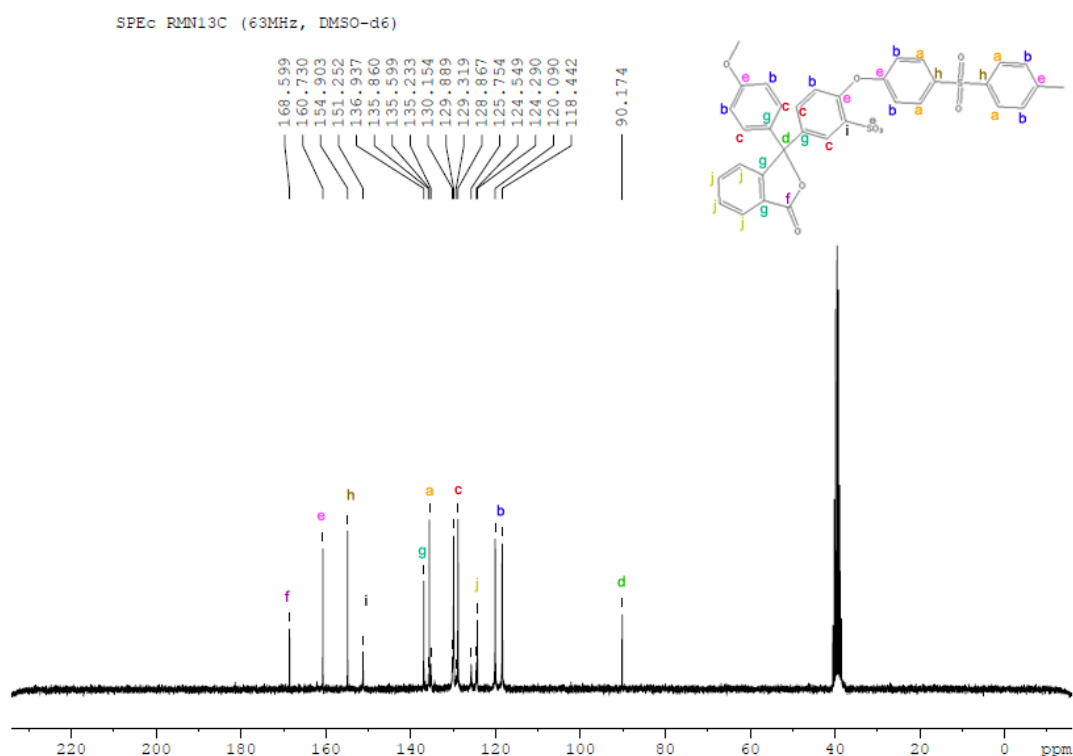


Figura 3.2. Espectre de ^{13}C NMR del SPES-C(Na^+) i la corresponent assignació dels pics.

A partir de les dades dels espectres, cal destacar que després de la sulfonació el polímer no es degrada substancialment ja que es conserven els pics, i donat que els espectres coincideixen amb la bibliografia consultada es pot afirmar que el procés de sulfonació s'ha aconseguit satisfactòriament. A més, es pot concloure que, a causa de la poca variació entre els espectres de PES-C i SPES-C, el grau de sulfonació és baix, de manera que és possible que moltes de les cadenes de PES-C ni tan sols s'hagin sulfonat. Per aquest motiu, possiblement, en l'espectre ^1H -NMR del SPES-C no s'ha aconseguit una integració d'acord amb el nombre d'H totals.

3.1.2. Caracterització per FTIR-ATR

Els espectres FTIR-ATR del PES-C i del SPES-C que es mostren a la **Figura 3.3.** han estat usats per al seguiment de l'eficàcia del procediment de sulfonació. Com es veu clarament, els espectres es diferencien només pel pic al voltant de 1030 cm^{-1} assignat al *stretching* simètric del $\text{S}=\text{O}$ i que apareix a causa de la introducció de grups $-\text{SO}_3\text{H}$ a les cadenes de polímer. Aquest fet confirma que la resta de l'estructura del polímer no es degrada en el decurs de la sulfonació. També s'observa a la **Figura 3.3.**, que l'espectre del nanocompòsit (PdNP-SPES-C) presenta el mateix pic a 1030 cm^{-1} que l'SPES-C, per tant, la incorporació de MNPs no altera la composició de la matriu polimèrica.

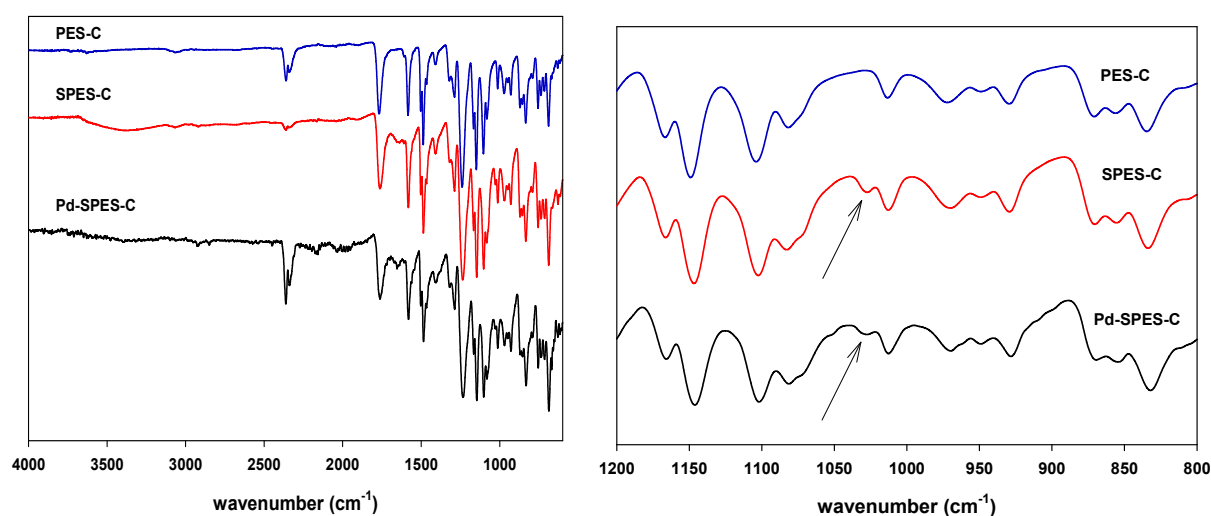


Figura 3.3. Espectres FTIR-ATR del PES-C, SPES-C i Pd⁰-NP-SPES-C (a l'esquerra), i espectres parcials que corresponen al interval entre $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ (a la dreta).

3.2. Caracterització de les Membranes i Nanocompòsits

3.2.1. Absorció d'Aigua (MWU)

Es calcula el MWU per als diferents tipus de membranes preparades (de SPES-C i de SPES-C/PES-C, amb i sense PdNPs). Es fan tres replicats per membrana, i tres membranes per al lot de SPES-C i quatre per al lot de SPES-C/PES-C.

Analitzant els resultats obtinguts, per una banda, per a cada lot es comprova que les membranes preparades no presenten diferències significatives entre elles mitjançant un Anàlisi de Variància (ANOVA) d'una via (95%).

A la **Taula 3.1.** es presenten els valors mitjos del %MWU obtinguts per a cada tipus de membrana junt amb la seva incertesa. (Veure **Annex 2**).

El valor obtingut per a la membrana d'SPES-C és del 73,2%, lleugerament inferior a l'obtingut per a les *Blend membranes*, que és del 79,3%. Per a les membranes amb PdNPs, els valors són de 76,1% (PdNPs-SPES-C) i del 79,6% (PdNPs-SPES-C/PES-C).

Taula 3.1. Resultat MWU.

LOT Membranes	% MWU*
SPES-C	73,2 ± 0,5
SPES-C/PES-C	79,3 ± 0,4
PdNPs-SPES-C	76,1 ± 1,0
PdNPs-SPES-C/PES-C	79,6 ± 0,5

*95% de confiança.

És a dir que les membranes preparades amb mescla de polímers poden retenir un major contingut d'aigua. Aquesta diferència es deu possiblement al canvi de porositat de les membranes preparades i s'explica amb més detall en l'apartat 3.2.5.

D'altra banda, d'acord amb els resultats, la inclusió de PdNPs en les membranes fa augmentar lleugerament el MWU de la membrana, fenomen ja descrit en la literatura i atribuïble a un augmentant de l'afinitat de les PdNPs per una molècula polar com és l'aigua ^[47, 48].

Els resultats indiquen que, tot i que les membranes absorbeixen molta aigua, el grau d'hidrofobicitat del material preparat és l'adequat per tal que en posar les membranes i els nanocompòsits en aigua aquests no es dissolguin; i, a més, es comprova que l'IMS de PdNPs no afecta substancialment a la morfologia de la membrana i l'accessibilitat de l'aigua als grups sulfònics.

3.2.2. Capacitat de bescanvi iònic (IEC)

3.2.2.1. Determinació de la IEC per valoració Àcid – Base

Es calcula la IEC per als diferents tipus de membranes preparades (de SPES-C i de SPES-C/PES-C). Es fan tres replicats per membrana, i dues membranes per a cada lot (de SPES-C i de SPES-C/PES-C). Dels resultats obtinguts, per a cada lot es comprova que les membranes preparades no presenten diferències significatives entre elles mitjançant un ANOVA d'una via (95%).

A la **Taula 3.2.** es presenten els valors mitjos de la IEC obtinguts per a cada tipus de membrana junt amb la seva incertesa (95%) i tenint en compte el pes sec de membrana. (Veure **Annex 2**).

Taula 3.2. Resultat IEC per valoració àcid-base.

LOT Membranes	IEC (meq/g)*
SPES-C	0,44 ± 0,02
SPES-C/PES-C	0,26 ± 0,02

*95% de confiança.

Els valors obtinguts no són perfectament coherents perquè les membranes amb un 75% de polímer no sulfonat mostren la meitat de la IEC (0,26 meq/g) que les membranes preparades només amb polímer sulfonat (0,44 meq/g). En principi, s'hauria esperat que el valor de IEC de les membranes SPES-C/PES-C fos més baix. Tot i així, tenint en compte l'interval de confiança i el nombre de replicats realitzats, descartem que es tracti d'un error experimental. Una possible explicació podria

ser que la sulfonació no hagués estat reproducible convenientment per al segon lot que es fa servir per les membranes amb barreja de dos polímers.

3.2.2.2. Determinació de la IEC mitjançant càrrega amb metall i posterior anàlisi amb ICP-AES i ICP-MS

Es calcula la IEC per als diferents tipus de membranes preparades mitjançant la determinació del contingut de Pd carregat per ICP-AES i ICP-MS. Es fan tres replicats per membrana, i tres membranes per al lot de SPES-C que s'analitzen amb ICP-AES i tres per al lot de SPES-C/PES-C que s'analitzen amb ICP-MS. Dels resultats obtinguts, per a cada lot es comprova que les membranes preparades no presenten diferències significatives entre elles (ANOVA d'una via). A la **Taula 3.3.** es presenten els valors mitjos de la IEC obtinguts per a cada tipus de membrana junt amb la seva incertesa (95%) tenint en compte el pes sec de membrana. (Veure **Annex 2**).

Taula 3.3. Resultat IEC per anàlisi d'ICP de Pd.

LOT Membranes	IEC (meq/g)*
SPES-C	0,31 ± 0,02
SPES-C/PES-C	0,081 ± 0,005

*95% de confiança.

En aquest cas hi ha més diferència entre els dos tipus de membranes ($0,31 \pm 0,02$ i $0,081 \pm 0,005$ meq de Pd / g de membrana, respectivament) però la relació entre IECs és propera a 4, que seria el valor esperable donades les proporcions entre polímer sulfonat i no sulfonat. En augmentar el contingut de polímer no sulfonat en la membrana la IEC disminueix significativament. Això aniria en contra de la hipòtesi de la segona sulfonació defectuosa.

Per altra banda i tal i com es pot veure comparant els valors presentats en la **Taula 3.3.** amb els de la **Taula 3.2.** (veure **Figura 3.4.**), la IEC determinada a partir de la valoració és molt superior a la que es determina per determinació del contingut de Pd en les membranes carregades.

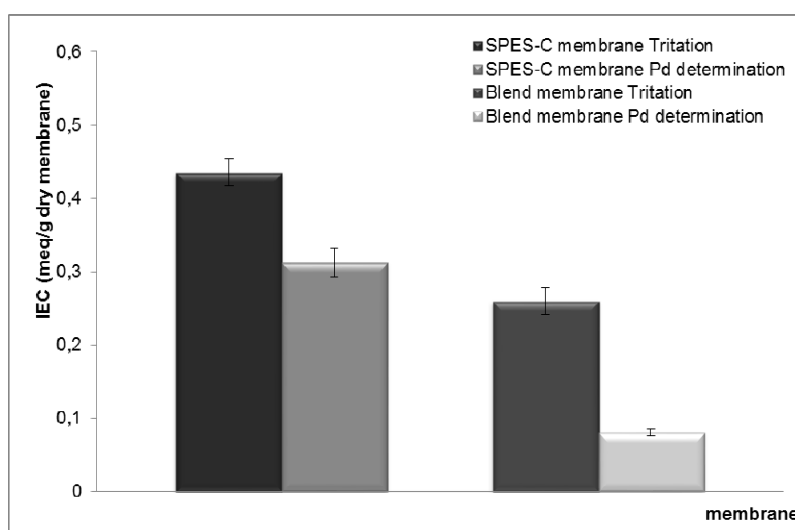


Figura 3.4. Representació gràfica dels valors de IEC(amb la corresponent incertesa, 95%).

Això pot ser degut a què a partir de la valoració dels protons que la membrana és capaç de bescanviar es determinem els grups sulfònics totals accessibles que conté la membrana. En canvi, en el cas de la determinació del Pd s'obté una valor de IEC efectiva, doncs tot i que hi hagi més grups sulfònics accessibles, a l'hora de fer la càrrega amb Pd, no tots aquests grups duren a la formació d'una PdNP, i a més, tenint en compte que la reducció es duu a terme amb NaBH_4 0,5 M, el desprendiment de H_2 (g) pot fer que algunes PdNPs es desprenguin de la membrana.

3.2.3. Grau de Sulfonació(SD)

A partir dels resultats de la IEC obtinguts per valoració àcid-base, es calcula el grau de sulfonació resultant de les membranes preparades. Els resultats obtinguts es mostren a la **Taula 3.4.**, junt amb el seu valor d'incertesa (95%). El valor trobat per al polímer sulfonat (0,27) queda molt per sota del valor límit reportat ^[36] de 0.9, a partir del qual el polímer és soluble en aigua.

Taula 3.4. Grau de Sulfonació de les membranes.

LOT Membranes	SD*
SPES-C	0,27 ± 0,02
SPES-C/PES-C	0,13 ± 0,02

*95% de confiança.

3.2.4. Comparació de la quantitat de Pd amb un i dos cicles de càrrega

Tal i com ja s'ha comentat amb anterioritat, la tècnica de la IMS permet fer cicles consecutius de càrrega. Degut a la baixa capacitat de bescanvi de les *Blend membranes* (preparades amb la mescla de polímer sulfonat i no sulfonat) es planteja com una bona opció l'augment de la quantitat de Pd en les membranes a partir d'un segon cicle de càrrega, així com l'estudi de la variació d'aquest entre cada cicle i posteriorment, la caracterització de les PdNPs i l'activitat catalítica.

Taula 3.5. Quantitat de Pd en les SPES-C / PES-C membranes amb un i dos cicles de càrrega.

Núm. Càrregues Pd	meq Pd / g membrana seca *
1 càrrega	0,08 ± 0,01
2 càrregues	0,16 ± 0,01

*95% de confiança.

A partir de les dades recollides a la **Taula 3.5**, clarament s'observa que en fer el segon cicle de càrrega, la quantitat de Pd es duplica. D'una banda això demostra la reproductibilitat de la tècnica en diferents cicles, podent-se aconseguir una total regeneració dels llocs actius de la matriu polimèrica, i per altra banda, mostra la idoneïtat de la matriu polimèrica preparada per a la IMS, doncs no es degrada ni química ni físicament.

3.2.5. Caracterització per SEM

La caracterització superficial de les membranes preparades per SEM ofereix imatges planes que aporten informació dels defectes presents en l'estructura de les mostres. És a partir de les imatges de SEM del tall transversal que es pot determinar la porositat de les membranes preparades.

A la **Figura 3.5.** es presenten les imatges obtingudes d'una de les membranes de SPES-C i on es pot observar (i) l'absència de porositat, (ii) l'absència de defectes de superfície importants i (iii) que la càrrega amb PdNPs no afecta l'estructura final de la membrana.

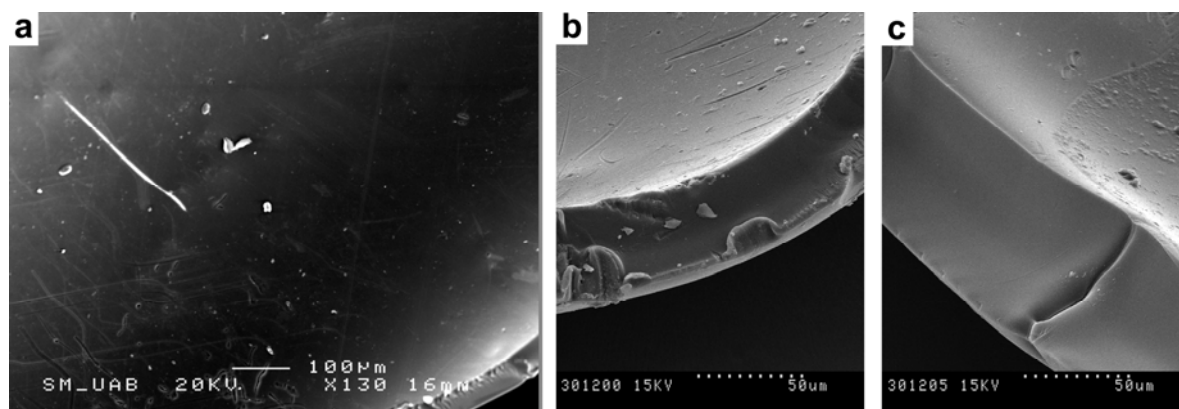


Figura 3.5. Imatges SEM de la membrana SPES-C-m2 de (a) superfície, i dels talls transversals (b) sense PdNPs i (c) amb PdNPs.

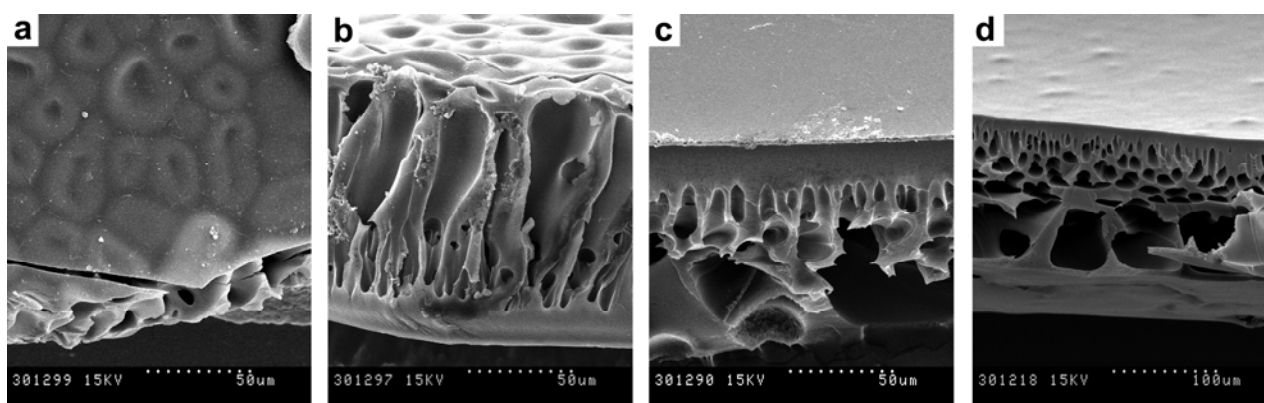


Figura 3.6. Imatges SEM de la membrana SPES-C/PES-C-m2 de (a) superfície, i dels talls transversals (b) sense PdNPs, (c) amb PdNPs i (d) assecada a l'estufa a 80°C durant 24h.

A la **Figura 3.6.** es presenten les imatges obtingudes d'una de les membranes de mescla de polímers (SPES-C / PES-C), on es veu (i) la presència de porositat en forma de “dits” (*finger-like structure*), (ii) l'existència de defectes a la superfície, (iii) que la càrrega amb PdNPs no afecta a l'estructura final de la membrana.

La diferència de porositat entre els dos tipus de membranes preparats es pot explicar per un augment en la hidrofobicitat del polímer final, doncs en afegir PES-C i treballar amb mescla de polímer sulfonat i no sulfonat augmenta la capacitat de repulsió de les molècules d'aigua, de manera que en preparar les membranes per inversió de fase per immersió en un no-solvent com és l'aigua es generen porus durant la precipitació de la membrana. D'aquesta manera, variant amb la composició de la mescla polimèrica (entre SPES-C i PES-C) es poden obtenir membranes amb diferent morfologia i, per tant, diferent aplicabilitat final.

En les membranes SPES-C / PES-C és remarcable la presència de dues parts diferents, una més porosa i l'altra que precipita en forma de capa polimèrica densa. Aquest canvi de morfologia és degut a que la precipitació s'ha dut a terme sobre un vidre, de manera que, a l'igual que passa en

fer un ou dur, la part del polímer que entra primer en contacte amb l'aigua és la que precipita de cop (en cas de l'ou dur, l'exterior solidifica primer i més ràpid per desnaturalització de la proteïna albúmina), mentre que la part del polímer just a sobre del vidre, triga més en entrar en total contacte amb l'aigua, de manera que va precipitant a poc a poc, i l'aigua té prou temps per a crear porus (vist des de l'analogia de l'ou dur, la calor triga més en difondre cap a l'interior de l'ou, per tant, si no donem prou temps, obtindrem l'ou cru de dins i cuit de fora).

La diferència de porositat entre les *Blend membranes* i les membranes SPES-C permetria explicar també els resultats obtinguts de %MWU (apartat 3.2.1.), doncs degut a la presència de porositat en les membranes, la difusió de les molècules d'aigua cap a l'interior de la matriu polimèrica es veu facilitada pels porus, i conseqüentment, la membrana és capaç d'agafar una major quantitat d'aigua.

3.2.6. Mesura de la mida de les nanopartícules

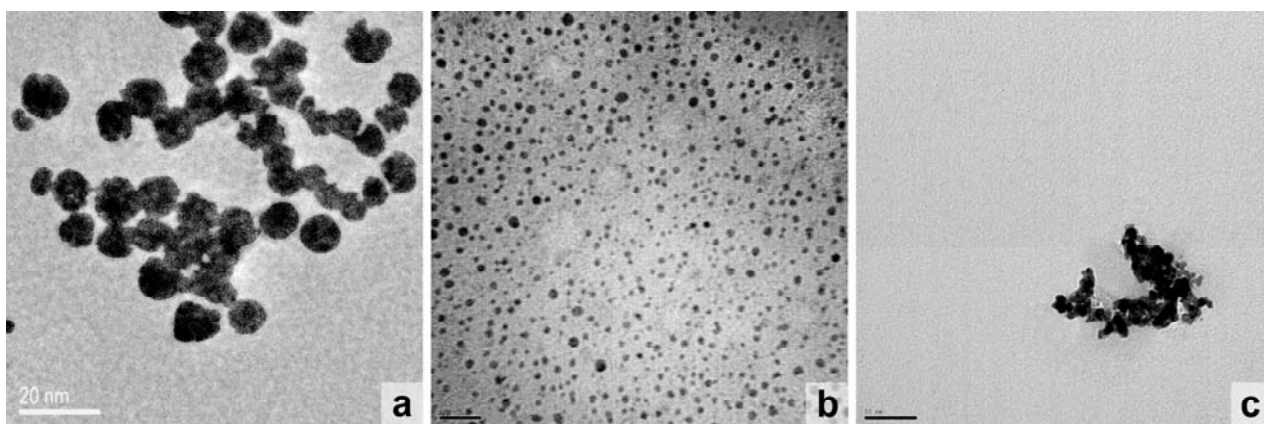


Figura 3.7. Imatges típiques de TEM de les PdNPs en la membrana (a) SPES-C-m3 (b) SPES-C/PES-C-m2 amb una càrrega de Pd i (c) SPES-C/PES-C-m4 amb dues càrregues de Pd.

En la **Figura 3.7.** es presenten tres imatges típiques de TEM de les tintes preparades amb cadascun dels tipus de membrana carregades amb Pd. Es pot observar que amb una càrrega de Pd, s'obtenen distribucions més o menys homogènies de PdNPs, de manera que es poden calcular els corresponents histogrames (**Figura 3.8.**) i obtenir-ne un diàmetre mig, mentre que amb dues càrregues de Pd, es formen agregats i per tant, no és possible determinar el diàmetre individual de cada PdNP.

És important destacar que a ull nu s'aprecia una diferència de mida important entre les imatges de TEM de les PdNPs preparades sobre SPES-C i les que s'han obtingut en les *Blend membranes*, i això ho confirma el resultat dels histogrames obtinguts i que es mostren en la **Figura 3.8.**, els paràmetres característics dels quals es mostren a la **Taula 3.6.**:

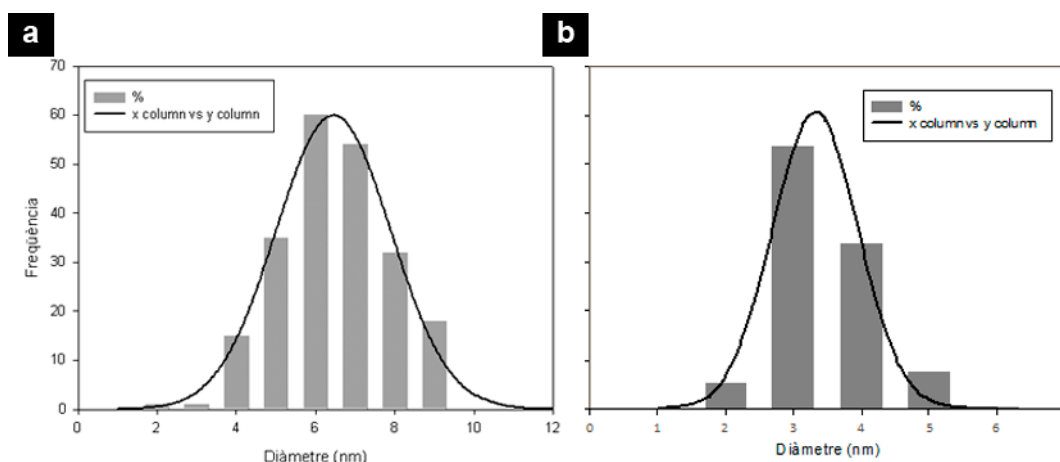


Figura 3.8. Histogrames obtinguts de les imatges de TEM de les tintes de les membranes (a) SPES-C-m3 i (b) SPES-C/PES-C-m2.

Taula 3.6. Resultats dels Histogrames ajustats a una corba gaussiana de 3 paràmetres (eq 2-6).

LOT Membranes	d_{Pd} (nm)*	σ (nm)**	r^{***}	Nombre de PdNPs
SPES-C-m3	6,5	0,1	0,994	222
SPES-C / PES-C-m2	3,3	0,1	0,993	530

* Diàmetre mig; ** Desviació estàndard; *** Coeficient de correlació.

Les PdNPs obtingudes amb les *Blend membranes* tenen un diàmetre mig inferior a les obtingudes amb les membranes de SPES-C (quasi de la meitat). Això es podria explicar segons la hipòtesi que el creixement de les MNP està influenciat per la distribució espacial dels grups sulfònics accessibles (veure **Figura 3.9.**).

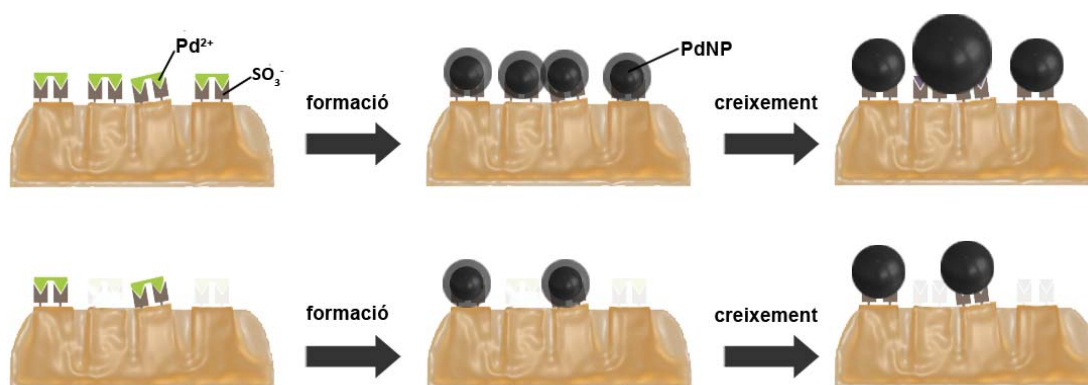


Figura 3.9. Esquema de com afecta la distribució dels grups sulfònics en la membrana a la mida de les PdNPs obtingudes per la tècnica de IMS.

A les membranes de SPES-C hi ha més grups sulfònics accessibles (i més propers entre si) de manera que durant la formació i creixement de les PdNPs, els nuclis de cristallització dels grups propers poden interaccionar i donar lloc a una única PdNP. És a dir, els ions de Pd^{2+} provinents de grups sulfònics propers poden interaccionar durant el creixement de les PdNPs donat lloc a partícules que es fonen entre si donat lloc a la vegada a partícules més grans. En canvi, quan els

grups sulfònics es troben més separats (cas de les *Blend membranes*), les PdNP només poden créixer a partir d'un nombre limitat d'ions de Pd^{2+} que es troben propers a l'espai. En aquesta situació es formarien PdNPs més separades i més petites. Aquest fenomen de creixement auto-limitat també podria explicar per què en el cas de les membranes SPES-C s'observa una distribució de diàmetres (veure **Figura 3.9.**) més heterogènia que en el cas de les *Blend membranes*.

3.3. Estudi de l'activitat catalítica

3.3.1. Estudi catalític membranes SPES-C

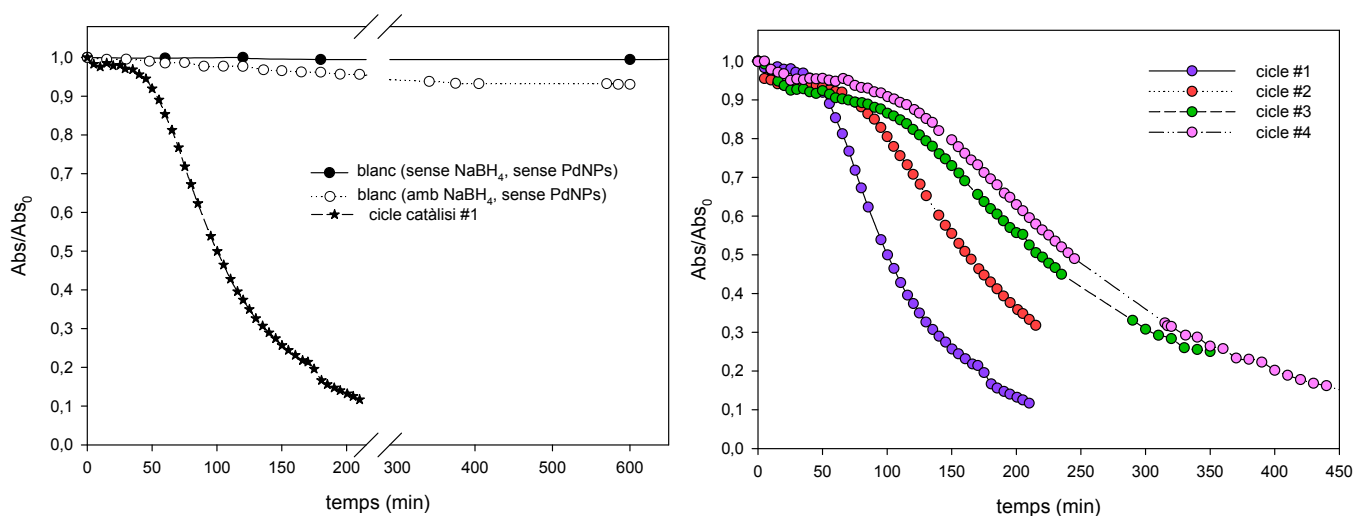


Figura 3.10. Comportament catalític de la membrana SPES-C-m1. ($\lambda = 390 \text{ nm}$)

Pel que fa a les proves d'activitat catalítica dels nanocompòsits preparats es van realitzar dos experiments de referència (blancs) que es recullen a la **Figura 3.10.** (esquerra). En un cas es va emprar una solució que contenia només un dels reactius (4-np) i es va afegir un fragment de membrana polimèrica sense PdNPs. Tal i com s'observa, l'absorbància, i per tant, la concentració de 4-np no varien al llarg del temps. En el segon experiment de referència, es va afegir també l'altre reactiu (el NaBH_4) i la conseqüència és que tot i que l'absorbància disminueix al llarg del temps, aquesta variació és inferior al 10%.

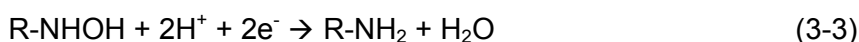
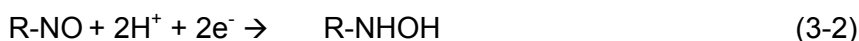
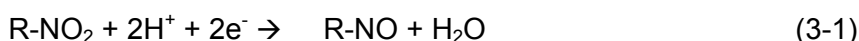
Contràriament, quan tot els elements de la reacció estan presents (els dos reactius i el catalitzador) s'aprecia un efecte catalitzador clarament pronunciat, donat que es produeix un decreixement molt ràpid de l'absorbància al llarg del temps.

No obstant això, l'atenuació observada només segueix una tendència lineal després d'aproximadament 1 hora d'experiment. Per entendre aquest efecte, és important tenir en compte que el Pd és un clàssic metall d'emmagatzematge d' H_2 ^[49]. Per tant, aquest període d'inducció que s'observa pot estar associat amb una càrrega d'hidrogen (generat a partir de la descomposició del NaBH_4) a les PdNPs que competeix amb la reacció catalítica. Una vegada que l'absorció

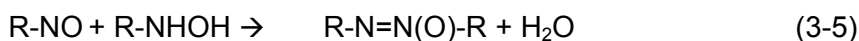
d'hidrogen ha assolit un valor de saturació (després de la inducció / període d'activació) la reacció catalítica s'imposa i la velocitat de reacció segueix una cinètica de *pseudo* primer ordre respecte el reactiu inicial.

Des d'un punt de vista pràctic, més del 90% del 4-np es pot reduir fàcilment en menys de 4 hores a través d'un sol cicle de reacció. Això pot considerar-se com la confirmació experimental de la idoneïtat d'aquest tipus de membranes catalítiques per a aplicacions de descontaminació. La constant de reacció aparent (k_{app}) de la reducció del 4-np s'ha calculat assumint una cinètica de *pseudo* primer ordre (veure **eq.(2-9)**). El valor k_{app} resultant és de $0,0132 \text{ s}^{-1}$.

D'altra banda, també s'avalua la possibilitat de reutilitzar les membranes catalítiques preparades. A la **Figura 3.10.** (dreta) es mostra la disminució de la relació d'absorbància en funció del temps durant 4 cicles consecutius de reacció i es posa de manifest la disminució de la velocitat de reacció i l'augment del temps d'activació després de cada cicle. Això podria explicar-se degut a un possible enverinament del catalitzador a causa de la generació de subproductes de la reducció del 4-np, que poden interferir (adsorbir-se) amb la superfície del catalitzador. És important destacar que la reacció catalitzada en realitat és resultat de combinar les següents reaccions (**eq. (3-1) a eq. (3-3)**):



A la bibliografia ^[34] es descriu que els intermedis de reacció generats poden interaccionar entre ells i amb els productes i reactius generant nous productes (**eq. (3-4) i eq. (3-5)**):



Des d'aquest punt de vista, és lògic pensar doncs que com major és el grau de conversió, més enverinament del catalitzador pot donar-se, i per tant, no és d'estranyar que després de cada cicle la disminució de l'activitat catalítica sigui cada vegada inferior. Si tal com s'ha comentat amb anterioritat, després de cada catàlisi el catalitzador queda enverinat, quan més s'enverina és durant els primer cicles, justament quan està "més net". També és important assenyalar que la pèrdua d'activitat catalítica no pot ser explicada per la pèrdua de PdNPs de la matriu cap a la solució aquosa doncs l'absorbància de les solucions obtingudes un cop retirades les membranes catalítiques no varia, es manté, fins i tot si s'emmagatzemen les solucions durant 24h.

3.3.2. Estudi catalític membranes SPES-C / PES-C

Els resultats de la caracterització de l'activitat catalítica de les membranes de SPES-C / PES-C es mostren a la **Figura 3.11.** (dreta). En aquest cas concret, es presenten els resultats de les membranes SPES-C / PES-C-m2 i SPES-C / PES-C-m3. De la mateixa manera que per al cas anterior, els dos experiments de referència (blancs) indiquen que la reacció no té lloc si no es troben presents els reactius i el catalitzador. En el cas de les *blend membranes* carregades amb

Pd cal destacar que s'observa un augment en el temps d'inducció respecte els nanocompòsits de SPES-C i que tot i que amb una segona càrrega de Pd el temps d'inducció disminueix, segueix sent superior al de les membranes de SPES-C. Amb una càrrega de Pd no és possible reduir més del 20% de 4-np i amb dues càrregues més del 60% i a partir dels 300-400 min, s'observa clarament un canvi en la tendència tal que l'Absorbància augmenta fins assolir un màxim en el que es manté constant.

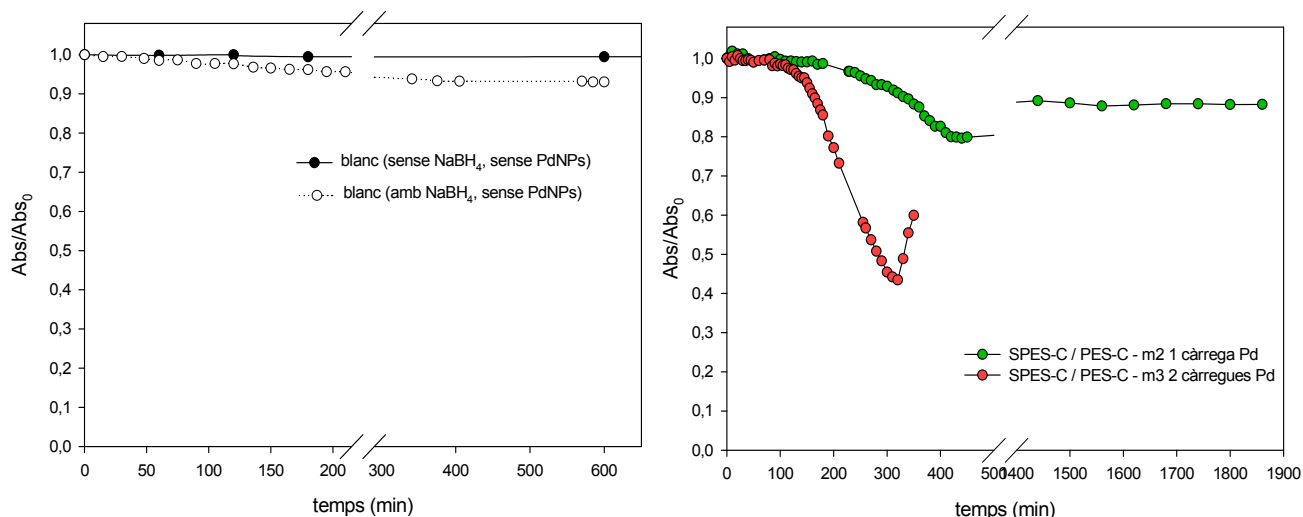


Figura 3.11. Comportament catalític de la membrana SPES-C / PES-C - m2 amb una càrrega de Pd i SPES-C / PES-C - m3 amb dues càrregues de Pd. ($\lambda = 390$ nm)

Alguns d'aquests fenòmens es poden explicar a partir de la diferència de contingut en Pd de les diferents membranes nanocompòsits estudiades. Les dades que justifiquen aquesta diversitat de comportament es troben recollides en la **Taula 3.7.** :

Taula 3.7. Resultats dels diferents estudis catalítics.

membrana	mg _{Pd} / g _{membrana}	k _{app} (s ⁻¹)	% Conversió màxima 4-np
SPES-C-m1	17.03	0.0132	90
SPES-C / PES-C - m2	4.26	0.0009	20
SPES-C / PES-C - m3	8.51	0.0028	60

Tal i com es mostra a la **Taula 3.7.**, hi ha una correlació entre el contingut de Pd i la constant de velocitat aparent de la reacció, a major contingut de Pd del nanocompòsit, major és la constant de velocitat aparent i major el grau de conversió final que s'obté, perquè:

- » La presència de més catalitzador accessible capaç d'iniciar la reacció implica que el temps per tal que reactius i catalitzador es trobin i reaccionin és menor.
- » La presència de més quantitat de nanopartícules catalítiques accessibles implica un major nombre de llocs reactius i més superfície de catalitzador actiu, de manera que la reacció pot anar a més velocitat.

Inversament, en disminuir el contingut de Pd del nanocompòsit la reacció és més lenta i menys efectiva. En aquest cas, el temps necessari per tal que comenci la reacció augmenta

significativament, donant prou temps al NaBH_4 per a descompondre sense reaccionar amb el 4-np la qual cosa implicarà que:

- » L'eficiència de la reacció disminueixi (obtenint-se un menor % de conversió del reactiu inicial).
- » Una major formació de H_2 que pot emmagatzemar-se a la superfície de les PdNPs inactivant-les.

D'altra banda i considerant la possibilitat de formació de productes intermedis estables (tal i com es mostra en les **eq. (3-1)** a **eq. (3-5)**) és possible donar una explicació a l'inesperat augment de l'absorbància observat a partir dels 300-400 min. La disminució del contingut de PdNPs en els nanocompòsits, l'augment del grau d'enverinament i la pèrdua de poder reductor poden fer que la última etapa de la reacció (**eq. (3.3)**) no tingui lloc, de manera que al cru de reacció poden coexistir diverses espècies amb bandes d'absorció al voltant de la longitud d'ona de monitorització. És per això que es decideix enregistrar un espectre complet UV-Vis del cru de reacció després de 24h de reacció i d'una solució de 4-np en medi bàsic (pH~10) (veure **Figura 3.12.**).

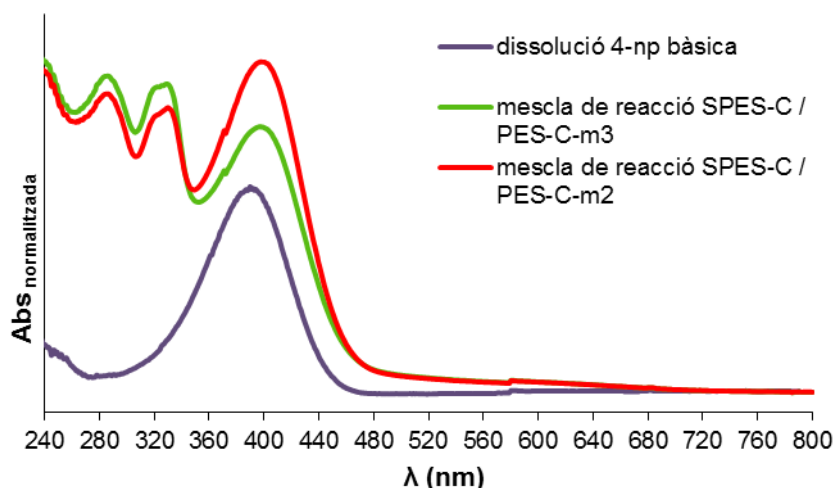


Figura 3.12. Espectre enregistrat entre 240 – 800 nm d'una dissolució bàsica de 4-np, i les mescles de reacció de SPES-C / PES-C - m2 amb una càrrega de Pd i SPES-C / PES-C – m3 amb dues càrregues de Pd.

L'espectre de la mescla de reacció mostra tres màxims d'Absorció a: $\lambda = 390$ nm corresponent al 4-np, $\lambda = 290$ nm corresponent al 4-ap i $\lambda = 330$ nm, banda d'Absorció que no correspon ni al reactiu (4-np) ni al producte final esperat (4-ap). D'altra banda s'observa que en el cas del nanocompòsit amb major contingut de Pd (SPES-C / PES-C-m3) i que permet aconseguir un major grau de conversió, la mescla de reacció conté menys reactiu inicial (4-np) que la del nanocompòsit amb menor contingut de Pd (SPES-C / PES-C-m2) i major contingut en 4-ap i en el tercer compost producte intermedi estable de la reacció.

Fins al moment, encara no s'ha pogut confirmar la identitat del producte intermedi i no s'ha considerat prioritari fer una anàlisi exhaustiva dels subproductes donat que l'objectiu del treball era demostrar l'activitat catalítica dels nous materials desenvolupats.

En cas de voler continuar aquesta recerca es podria canviar de reacció de prova o bé fer una recerca més profunda sobre la reacció de reducció del 4-np mitjançant la Cromatografia de gasos d'alta resolució - espectroscòpia de masses (HPLC-MS, *High Performance Liquid chromatography - mass spectrometry*) per tal de separar i identificar els productes del cru de reacció.

4. CONCLUSIONS

- » El polímer PES-C ha estat fàcilment sulfonat, sense degradar-se, obtenint-se dos lots diferents de SPES-C sulfonat segons les condicions de reacció emprades. El grau de sulfonació obtingut ha estat l'adequat per tal d'aconseguir un polímer funcionalitzat no soluble en aigua i tot i que aquest no s'ha pogut determinar quantitativament a partir dels espectres de RMN, si s'ha pogut calcular per valoració àcid base.
- » S'ha demostrat la viabilitat del polímer sulfonat PES-C per la preparació de membranes per inversió de fase per immersió tot i que les membranes obtingudes no són poroses. D'altra banda també s'ha demostrat la idoneïtat de la mescla SPES-C / PES-C per a la preparació de membranes poroses amb porus del tipus *finger like* fent servir la tècnica de la inversió de fase per immersió.
- » Amb la tècnica de la Síntesi Intermatricular s'han pogut sintetitzar d'una manera efectiva nanopartícules esfèriques de Pd a les matrius polimèriques preparades i s'ha comprovat que s'obté una distribució de mides homogènia i que l'estabilització de les PdNPs a la matriu polimèrica no afecta ni a l'estructura química del polímer ni a la morfologia de la membrana. A més, s'ha observat que la densitat de grups sulfònics influeix en la mida de les PdNPs que s'hi obtenen.
Gràcies a la tècnica de la Síntesi Intermatricular i al fet de preparar un polímer *ad hoc* per a obtenir membranes adequades a la síntesi, és possible regenerar els grups funcionals després de cada cicle de càrrega, de manera que la membrana pot experimentar un segon cicle de càrrega-reducció que permet doblar la quantitat de Pd del material nanocompòsit.
- » Finalment, s'ha comprovat que els nanocompòsits preparats mostren activitat catalítica en la reducció del p-nitrofenol amb NaBH_4 , tot i que és necessari un temps d'inducció / activació per tal que la reacció s'iniciï, segurament degut a l'adsorció de H_2 a la superfície de les PdNPs.
Els nanocompòsits de PES-C permeten assolir conversions pròximes al 90% i són reutilitzables en diferents cicles, tot i que després de cada cicle s'observa una disminució de l'activitat catalítica i un augment del temps d'inducció / activació; mentre que els nanocompòsits de SPES-C / PES-C mostren una menor activitat catalítica, possiblement degut al baix contingut en PdNPs i un major temps d'activació és necessari per a què la reacció s'iniciï. A més s'ha vist que quan la catàlisi és lenta, existeix la possibilitat d'aparició de productes intermedis estables.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Poole, C.P. and Owens, F.J., *Introduction to nanotechnology*. 2003: J. Wiley.
2. Roduner, E., *Size matters: why nanomaterials are different*. Chemical Society Reviews, 2006. **35**(7): p. 583-592.
3. Klabunde, K.J. and Richards, R., *Nanoscale materials in chemistry*. 2009: Wiley.
4. Pomogailo, A.D., Dzhardimalieva, G.I., Rozenberg, A.S. and Muraviev, D.N., *Kinetics and mechanism of in situ simultaneous formation of metal nanoparticles in stabilizing polymer matrix*. Journal of Nanoparticle Research, 2003. **5**(5-6): p. 497-519.
5. Mirkin, C.A., *The beginning of a small revolution*. Small, 2005. **1**(1): p. 14-16.
6. Ruiz, P., Muñoz, M., Macanás, J., Turta, C., Prodius, D. and Muraviev, D.N., *Intermatrix synthesis of polymer stabilized inorganic nanocatalyst with maximum accessibility for reactants*. Dalton Transactions, 2010. **39**(7): p. 1751-1757.
7. Muraviev, D.N., Macanás, J., Farre, M., Muñoz, M. and Alegret, S., *Novel routes for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2006. **118**(1-2): p. 408-417.
8. Macanás, J., Farre, M., Muñoz, M., Alegret, S. and Muraviev, D.N., *Preparation and characterization of polymer-stabilized metal nanoparticles for sensor applications*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2006. **203**(6): p. 1194-1200.
9. Macanás, J., Ruiz, P., Alonso, A., Muñoz, M. and Muraviev, D.N., *Ion Exchange-Assisted Synthesis of Polymer Stabilized Metal Nanoparticles*, in *Ion Exchange and Solvent Extraction*, A.K. Sengupta, Editor. 2011, CRC Press. p. 1-44.
10. Muraviev, D.N., Macanás, J., Esplandiu, M.J., Farre, M., Muñoz, M. and Alegret, S., *Simple route for intermatrix synthesis of polymer stabilized core-shell metal nanoparticles for sensor applications*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2007. **204**(6): p. 1686-1692.
11. Muraviev, D.N., Macanás, J., Parrondo, J., Muñoz, M., Alonso, A., Alegret, S., Ortueta, M. and Mijangos, F., *Cation-exchange membrane as nanoreactor: Intermatrix synthesis of platinum-copper core-shell nanoparticles*. Reactive & Functional Polymers, 2007. **67**(12): p. 1612-1621.
12. Blanco, J.F., Nguyen, Q.T. and Schaetzel, P., *Novel hydrophilic membrane materials: sulfonated polyethersulfone* Cardo. Journal of Membrane Science, 2001. **186**(2): p. 267-279.
13. Levine, I.N., *Físicoquímica*. Vol. 5ª. 2004, Madrid: McGraw-Hill.
14. Rothenberg, G., *The Basics of Catalysis*, in *Catalysis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 39-75.
15. Rothenberg, G., *Homogeneous Catalysis*, in *Catalysis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 77-125.
16. Rothenberg, G., *Heterogeneous Catalysis*, in *Catalysis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 127-187.
17. Rothenberg, G., *Introduction*, in *Catalysis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-38.
18. Gonzalez-Marcos, M.P., Pereda-Ayo, B. and Gonzalez-Velasco, J.R., *Designing process-specific catalysts for cleaner, more efficient processes*. Chim. Oggi, 2010. **28**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 58-62.
19. Astruc, D., Lu, F. and Aranzaes, J.R., *Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis*. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. **44**(48): p. 7852-7872.
20. Astruc, D., Lu, F. and Aranzaes, J.R., *Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. ChemInform, 2006. **37**(9).

21. Campelo, J.M., Luna, D., Luque, R., Marinas, J.M. and Romero, A.A., *Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis*. Chemsuschem, 2009. **2**(1): p. 18-45.
22. Feldheim, D.L. and Foss, C.A., *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*. 2002: Marcel Dekker.
23. Esplandiú, M.J., *Scanning probe microscopies for analytical studies at the nanometer scale*, in *Analytical nanoscience and nanotechnology in Catalonia*. IEC, Editor. 2005 p. 33-46.
24. Simonsen, S.B., Chorkendorff, I., Dahl, S., Skoglundh, M., Sehested, J. and Helveg, S., *Direct Observations of Oxygen-induced Platinum Nanoparticle Ripening Studied by In Situ TEM*. Journal of the American Chemical Society. 2010. **132**: p. 7968-7975.
25. Macanás, J., *Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas*, in *Departament de Química*. 2006, Universitat Autònoma de Barcelona: Bellaterra.
26. Mulder, M., *Basic principles of membrane technology*. Vol. 2. 1996, Dordrecht etc.: Kluwer Academic.
27. Baker, R.W., *Overview of Membrane Science and Technology*, in *Membrane Technology and Applications*. 2004, John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-14.
28. Buonomenna, M.G., Choi, S.H. and Drioli, E., *Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role*. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2010. **5**(1): p. 26-34.
29. Dooos, B.M.L., Vankelecom, I.F.J. and Jacobs, P.A., *Aspects of Immobilisation of Catalysts on Polymeric Supports*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2006. **348**(12-13): p. 1413-1446.
30. Baker, R.W., *Membranes and Modules*, in *Membrane Technology and Applications*. 2004, John Wiley & Sons, Ltd. p. 89-160.
31. Baker, R.W., *Ion Exchange Membrane Processes—Electrodialysis*, in *Membrane Technology and Applications*. 2004, John Wiley & Sons, Ltd. p. 393-423.
32. Gonzalez-Bellavista, A., Macanás, J., Muñoz, M. and Fabregas, E., *Sulfonated poly(ether ether ketone), an ion conducting polymer, as alternative polymeric membrane for the construction of anion-selective electrodes*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2007. **125**(1): p. 100-105.
33. Iojoiu, C., Chabert, F., Maréchal, M., Kissi, N.E., Guindet, J. and Sanchez, J.Y., *From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes*. Journal of Power Sources, 2006. **153**(2): p. 198-209.
34. Macanás, J., Ouyang, L., Bruening, M.L., Muñoz, M., Remigy, J.C. and Lahitte, J.F., *Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles*. Catalysis Today, 2010. **156**(3-4): p. 181-186.
35. Lu, O.Y., Dotzauer, D.M., Hogg, S.R., Macanás, J., Lahitte, J.F. and Bruening, M.L., *Catalytic hollow fiber membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes and metal nanoparticles*. Catalysis Today, 2010. **156**(3-4): p. 100-106.
36. Li, L. and Wang, Y.X., *Sulfonated polyethersulfone Cardo membranes for direct methanol fuel cell*. Journal of Membrane Science, 2005. **246**(2): p. 167-172.
37. Jia, L., Xu, X.F., Zhang, H.J. and Xu, J.P., *Permeation of nitrogen and water vapor through sulfonated polyetherethersulfone membrane*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1997. **35**(13): p. 2133-2140.
38. Blanco, J.F., Nguyen, Q.T. and Schaetzel, P., *Sulfonation of polysulfones: Suitability of the sulfonated materials for asymmetric membrane preparation*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **84**(13): p. 2461-2473.
39. Bower, N.W., *Principles of Instrumental Analysis*. 4th edition (Skoog, D. A.; Leary, J. J.). Journal of Chemical Education, 1992. **69**(8).
40. Egerton, R.F., *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. 2005: Springer Science+Business Media.
41. Zhou, W. and Wang, Z.L., *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. 2007: Springer.

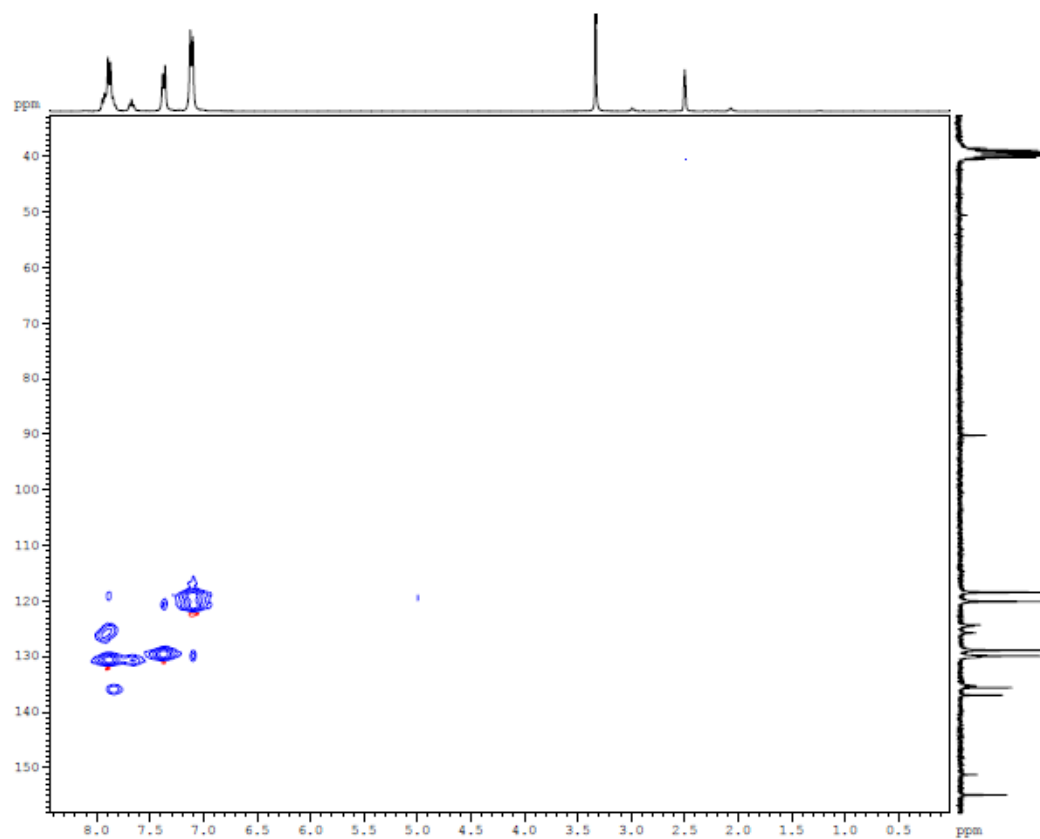
42. Blanco, J.F., Sublet, J., Nguyen, Q.T. and Schaetzel, P., *Formation and morphology studies of different polysulfones-based membranes made by wet phase inversion process*. Journal of Membrane Science, 2006. **283**(1-2): p. 27-37.
43. Dotzauer, D.A., Bhattacharjee, S., Wen, Y. and Bruening, M.L., *Nanoparticle-Containing Membranes for the Catalytic Reduction of Nitroaromatic Compounds*. Langmuir, 2009. **25**(3): p. 1865-1871.
44. Praharaj, S., Nath, S., Ghosh, S.K., Kundu, S. and Pal, T., *Immobilization and recovery of Au nanoparticles from anion exchange resin: Resin-bound nanoparticle matrix as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol*. Langmuir, 2004. **20**(23): p. 9889-9892.
45. Di Vona, M.L., Sgreccia, E., Tamilvanan, M., Khadhraoui, M., Chassigneux, C. and Knauth, P., *High ionic exchange capacity polyphenylsulfone (SPPSU) and polyethersulfone (SPES) cross-linked by annealing treatment: Thermal stability, hydration level and mechanical properties*. Journal of Membrane Science, 2010. **354**(1-2): p. 134-141.
46. Gao, Q.J., Wang, Y.X., Xu, L., Wang, Z.T. and Wei, G.Q., *Proton-exchange Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Sulfonated Phenolphthalein Poly(ether sulfone) Blend Membranes in DMFCs*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009. **17**(6): p. 934-941.
47. Shen, L., Xiao, G., Yan, D., Sun, G., Zhu, P. and Na, Z., *Comparison of the water uptake and swelling between sulfonated poly(phthalazinone ether ketone)s and sulfonated poly(arylene ether ketone)s*. Polymer Bulletin, 2005. **54**(1): p. 57-64.
48. Tian, A.H., Kim, J.Y., Shi, J.Y., Kim, K. and Lee, K., *Surface-modified Nafion membrane by oleylamine-stabilized Pd nanoparticles for DMFC applications*. Journal of Power Sources, 2007. **167**(2): p. 302-308.
49. Vogel, W., He, W., Huang, Q.H., Zou, Z.Q., Zhang, X.G. and Yang, H., *Palladium nanoparticles "breathe" hydrogen; a surgical view with X-ray diffraction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(16): p. 8609-8620.

ANNEXES

ANNEX 1: ESPECTRES DE RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR

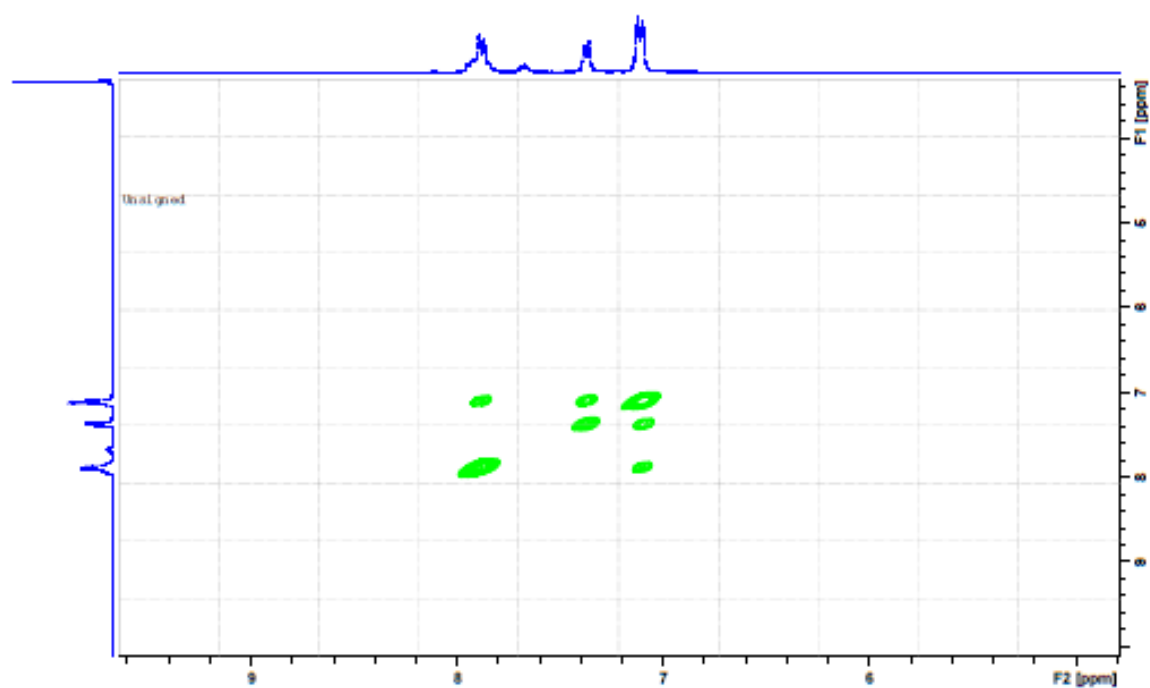
1. HSQC PES-C

PES-C HSQC editat (250MHz, DMSO-d6)



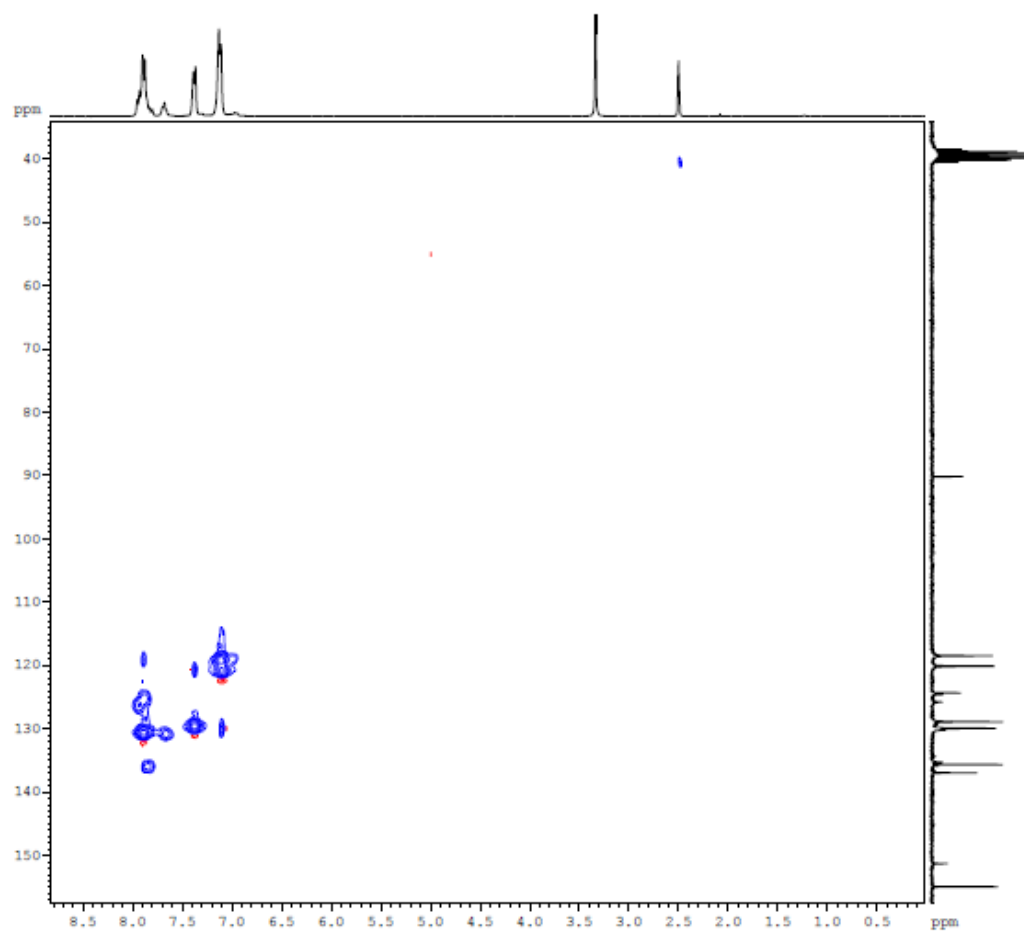
2. NOESY PES-C

name=BBBTA PES (CI robot) 3 1 C:\Bruker\TOPSPIN Analla

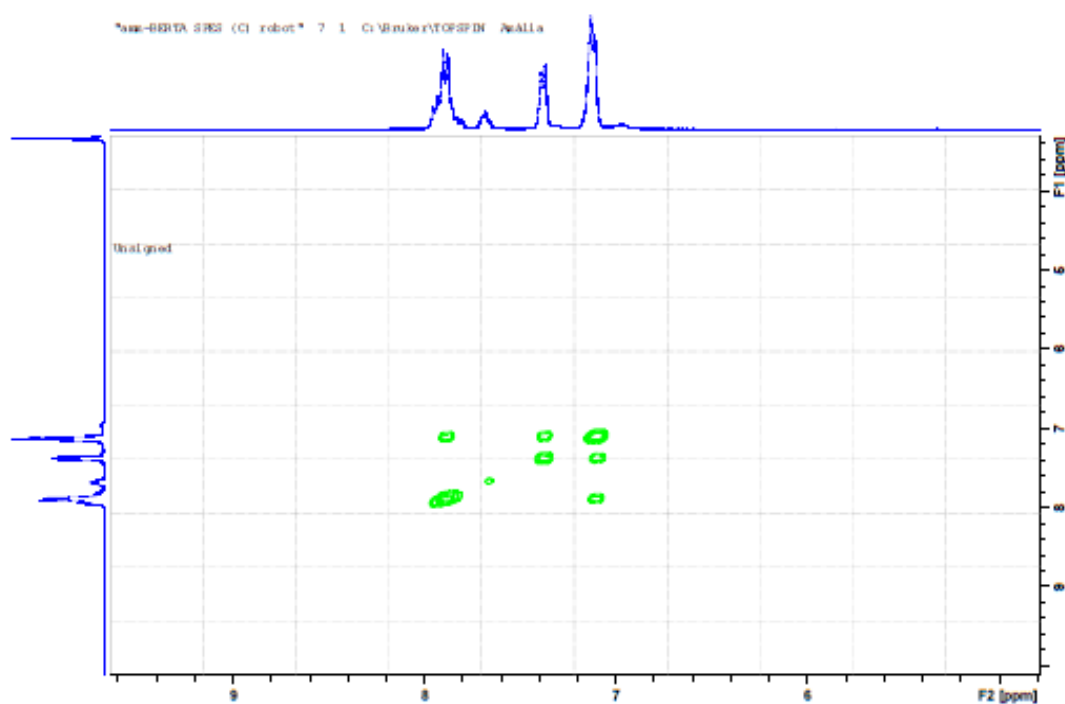


3. HSQC SPES-C

SPEC HSQCeditat (250MHz, DMSO-d6)

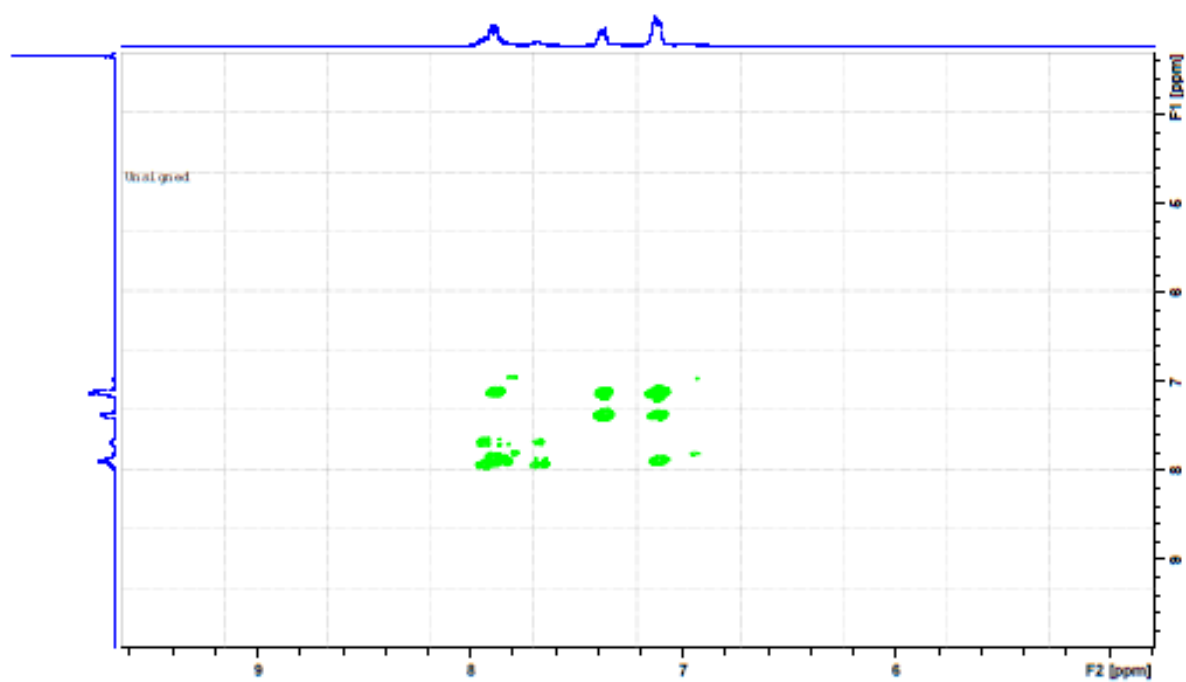


4. NOESY SPES-C



5. COSY SPES-C

nmr-BERDA SPES 2 1 C:\Bruker\TOPSPIN ApALiA



ANNEX 2: TAULES DE DADES I ANOVA

En aquest Annex es presenten les taules de dades obtingudes experimentalment i a partir de les quals s'obtenen els valors mitjos presentats a la memòria, junt amb el corresponent Anàlisi de Variància de les dades.

1. MWU

Taula 1.1. Resultats MWU Membranes lot SPES-C-1.

Membrana	Pes inicial (g)	Pes final (g)	% MWU*	Mitja % MWU	σ^{**}
SPES-C-m1	0,0639	0,0163	74,49	73,51	1,03
	0,0640	0,0169	73,59		
	0,0675	0,0186	72,44		
SPES-C-m2	0,0643	0,0174	72,94	72,79	0,775
	0,0581	0,0163	71,94		
	0,0622	0,0165	73,47		
SPES-C-m3	0,0508	0,0132	74,02	73,19	0,830
	0,0500	0,0134	73,20		
	0,0539	0,0149	72,36		

* % MWU = MWU · 100

**Desviació estàndard

Taula 1.1. b. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 1.1.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	0,790448842	2	0,395224421	0,506126959	0,626441975	5,14325285
Dins dels grups	4,68528002	6	0,780880003			
Total	5,475728862	8				

Taula 1.2. Resultats MWU Membranes lot SPES-C-1 carregades amb PdNPs.

Membrana	Pes inicial (g)	Pes final (g)	% MWU*	Mitja % MWU	σ^{**}
SPES-C-m1Pd	0,0108	0,0027	75,00	75,81	2,63
	0,0152	0,0040	73,68		
	0,0160	0,0034	78,75		
SPES-C-m2Pd	0,0101	0,0023	77,23	75,88	1,43
	0,0121	0,0031	74,38		
	0,0121	0,0029	76,03		
SPES-C-m3Pd	0,0115	0,0028	75,65	76,67	1,11
	0,0131	0,0029	77,86		
	0,0149	0,0035	76,51		

* % MWU = MWU · 100

**Desviació estàndard

Taula 1.2. b. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 1.2.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	1,381941327	2	0,690970663	0,203310781	0,821422393	5,14325285
Dins dels grups	20,39155997	6	3,398593329			
Total	21,7735013	8				

Taula 1.3. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de les Taules 1.1. i 1.2.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	41,60462233	5	8,320924466	3,981805268	0,023179351	3,105875239
Dins dels grups	25,07683999	12	2,089736666			
Total	66,68146232	17				

Taula 1.4. Resultats MWU Membranes lot SPES-C / PES-C.

Membrana	Pes inicial (g)	Pes final (g)	% MWU*	Mitja % MWU	σ^{**}
SPES-C/PES-C -m1	0,0590	0,0126	78,64	78,74	0,60
	0,0445	0,0097	78,20		
	0,0553	0,0114	79,39		
SPES-C/PES-C -m2	0,0735	0,0153	79,18	79,71	1,08
	0,0681	0,0143	79,00		
	0,0950	0,0181	80,95		
SPES-C/PES-C -m3	0,0563	0,0119	78,86	79,23	0,38
	0,0707	0,0147	79,21		
	0,0898	0,0183	79,62		
SPES-C/PES-C -m4	0,0498	0,0105	78,92	79,54	0,88
	0,0622	0,0121	80,55		
	0,0667	0,0139	79,16		

* % MWU = MWU · 100

**Desviació estàndard

Taula 1.4. b. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 1.4.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	1,622324809	3	0,540774936	0,890147038	0,486631896	4,066180557
Dins dels grups	4,86009536	8	0,60751192			
Total	6,482420169	11				

Taula 1.5. Resultats MWU Membranes lot SPES-C / PES-C carregades amb PdNPs.

Membrana	Pes inicial (g)	Pes final (g)	% MWU*	Mitja % MWU	σ^{**}
SPES-C/PES-C -m3 1 càrrega Pd	0,0273	0,0056	79,49	79,07	0,80
	0,0302	0,0066	78,15		
	0,0274	0,0056	79,56		
SPES-C/PES-C -m4 1 càrrega Pd	0,0149	0,0032	78,52	79,14	0,59
	0,0173	0,0036	79,19		
	0,0197	0,0040	79,70		
SPES-C/PES-C -m1 2 càrregues Pd	0,0351	0,0066	81,20	80,03	1,09
	0,0310	0,0065	79,03		
	0,0278	0,0056	79,86		
SPES-C/PES-C -m2 2 càrregues Pd	0,0335	0,0067	80,00	80,19	0,72
	0,0242	0,0046	80,99		
	0,0240	0,0049	79,58		

* % MWU = MWU · 100

**Desviació estàndard

Taula 1.5. b. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 1.4. de les membranes amb una càrrega de Pd.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	0,00768984	1	0,00768984	0,015681862	0,906385156	7,708647421
Dins dels grups	1,961461013	4	0,490365253			
Total	1,969150853	5				

Taula 1.5. c. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 1.4. de les membranes amb dues càrregues de Pd.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	0,040016667	1	0,040016667	0,046619189	0,839617688	7,708647421
Dins dels grups	3,433493173	4	0,858373293			
Total	3,47350984	5				

Taula 1.5. d. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 1.4. Comparació entre membranes amb una i dues càrregues de Pd.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	3,10336227	3	1,03445409	1,533957923	0,278946835	4,066180557
Dins dels grups	5,394954187	8	0,674369273			
Total	8,498316457	11				

2. IEC

2.1. IEC per valoració Àcid – Base

Taula 2.1.1. Resultats IEC valoració Àcid - Base Membranes lot SPES-C - 1.

	mL NaOH 0.00169M	pes humida (g)	pes seca teo. (g) *	IEC seca (meq/g)	Mitja IEC (meq/g)	σ^{**}
SPES-C-m1	1,4	0,0465	0,0125	0,48		
	1,1	0,0408	0,0110	0,43		
	1,4	0,0499	0,0134	0,44	0,45	0,03
SPES-C-m3	1,5	0,0566	0,0152	0,42		
	1,6	0,06	0,0161	0,42		
	1,5	0,0563	0,0151	0,42	0,42	0,0014

* Valor calculat aplicant el % MWU corresponent.

**Desviació estàndard

Taula 2.1.1.b. Resultats estandardització de NaOH 0,00169 M amb Ftalat Potàssic i fenolftaleïna com a indicador.

valoració	g Ftalat K	mL NaOH	[NAOH] (M)	[NAOH] _{mitja} (M)	0,00169
1	0,0033	9,5	0,00170		
2	0,0025	7,25	0,00169	σ	$2 \cdot 10^{-5}$
3	0,0029	8,5	0,00167		

Taula 2.1.1. c. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 2.1.1.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	0,00117962	1	0,00117962	3,67606849	0,12766666	7,70864742
Dins dels grups	0,00128357	4	0,00032089			
Total	0,00246319	5				

Taula 2.1.2. Resultats IEC valoració Àcid - Base Membranes lot SPES-C / PES-C.

	mL NaOH 0.00425M	pes humida (g)	pes seca teo. (g) *	IEC seca (meq/g)	Mitjana IEC (meq/g)	σ^{**}
SPES-C/PES-C –m3	-	-	-	-		
	1,5	0,117	0,02436888	0,26160418		
	1,4	0,1228	0,02557691	0,23263173	0,24711795	0,02048662

SPES-C/PES-C –m4	0,9	0,0658	0,01370489	0,27909746		
	0,7	0,0578	0,01203864	0,2471209		
	1,2	0,0882	0,01837038	0,27762076	0,26794637	0,0180505

* Valor calculat aplicant el % MWU corresponent.

**Desviació estàndard

Taula 2.1.2.b. Resultats estandardització de NaOH 0,00425 M amb Ftalat Potàssic i fenolftaleïna com a indicador.

valoració	g Ftalat K	mL NaOH	[NAOH] (M)	[NAOH] _{mitja} (M)	0,00425
1	0,0053	6	0,00433		
2	0,0057	6,6	0,00423	σ	$6 \cdot 10^{-5}$
3	0,0061	7,1	0,00421		

Taula 2.1.2. c. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 2.1.2.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	0,00052059	1	0,00052059	1,45776331	0,31379566	10,1279645
Dins dels grups	0,00107134	3	0,00035711			
Total	0,00159193	4				

2.2. IEC per càrrega amb metall i posterior anàlisi amb ICP-AES i ICP-MS

Taula 2.2.1. Resultats IEC anàlisi ICP-AES lot SPES-C - 1.

	ppm Pd*	σ^{**}	pes humida (g)	IEC seca (meq/g) ***
SPES-C –m1	-	-	0,0125	-
	1,859	0,028	0,0101	0,3223
	1,865	0,049	0,0095	0,3436
SPES-C –m2	1,801	0,067	0,0100	0,3152
	1,732	0,135	0,0094	0,3225
	1,748	0,061	0,0091	0,3362
SPES-C –m3	2,135	0,087	0,0115	0,3249
	1,577	0,142	0,0098	0,2818
	1,444	0,072	0,0100	0,2528

*Valor mig derivat de tres replicats per mesura (mètode de treball del ICP-AES).

**Desviació estàndard calculada a partir dels tres valors obtinguts per a cada mesura del ICP-AES.

*** Valor calculat aplicant el % MWU corresponent.

Taula 2.2.1. b. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 2.2.1.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	0,00330613	2	0,00165307	2,67219931	0,16242837	5,78613504
Dins dels grups	0,00309308	5	0,00061862			
Total	0,00639921	7				

Taula 2.2.2. Resultats IEC anàlisi ICP-MS lot SPES-C / PES-C.

	ppm Pd	pes humida (g)	IEC seca (meq/g) *
SPES-C/PES-C –m3	0,4824	0,0273	0,0809
1 càrrega Pd	0,5076	0,0302	0,0723
	0,4746	0,0274	0,0796
	0,1799	0,0137	0,0755
	0,1903	0,0151	0,0677
	0,1731	0,0137	0,0726
SPES-C/PES-C –m4	0,3391	0,0149	0,0996
1 càrrega Pd	0,3741	0,0173	0,0901
	0,3367	0,0197	0,0791
	0,1263	0,0075	0,0927
	0,1384	0,0087	0,0834
	0,1239	0,0099	0,0728
SPES-C/PES-C –m1	1,03	0,0351	0,1469
2 càrregues Pd	1,02	0,0310	0,1480
	1,16	0,0278	0,1650
	0,407	0,0176	0,1449
	0,425	0,0155	0,1534
	0,450	0,0139	0,1603
SPES-C/PES-C –m2	1,57	0,0335	0,1915
2 càrregues Pd	0,966	0,0242	0,1622
	0,922	0,0240	0,1698
	0,466	0,0168	0,1422
	0,363	0,0121	0,1522
	0,345	0,0120	0,1591

* Valor calculat aplicant el % MWU corresponent.

Taula 2.2.2. b. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 2.2.2. de les membranes amb una càrrega de Pd.

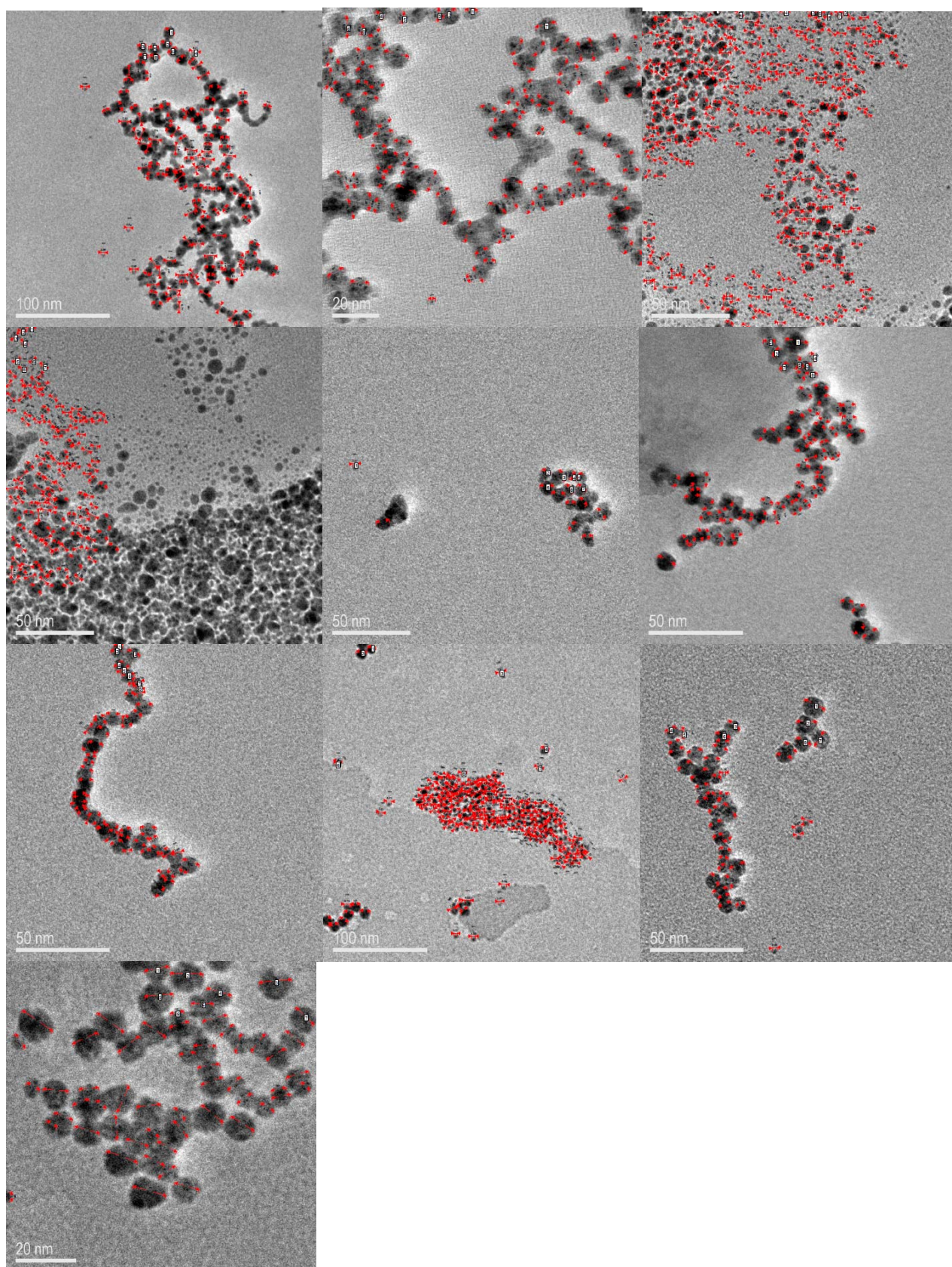
Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	0,00039664	1	0,00039664	6,62667672	0,02768887	4,9646027
Dins dels grups	0,00059855	10	5,9855E-05			
Total	0,00099519	11				

Taula 2.2.2. c. Anàlisi de Variància 1 factor $\alpha=0,05$ dels resultats de la Taula 2.2.2. de les membranes amb dues càrrega de Pd.

Origen de les variacions	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Mitjana dels quadrats	F	Probabilitat	Valor crític de F
Entre grups	0,00028298	1	0,00028298	1,61734422	0,23224235	4,9646027
Dins dels grups	0,00174966	10	0,00017497			
Total	0,00203264	11				

ANNEX 3: IMATGES TEM EMPRADES PER A L'OBTENCIÓ DELS CORRESPONENTS HISTOGRAMES

1. Lot SPES-C-1



2. Lot SPES-C / PES-C

